М. С. Захарьевский




K. B.
1963

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

М. С. ЗАХАРЬЕВСКИЙ

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР в качестве учебного пособия для университетов



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1963

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского Совета
Ленинградского университета

В книге рассмотрены основные теории химической кинетики и изложены основы гомогенной кинетики в газах и растворах, гетерогенной кинетики, в том числе твердофазных реакций, кинетики цепных реакций, а также теории гомогенного, гетерогенного, ферментативного и фотокатализа.

Книга предназначена для студентов химических факультетов университетов и химических вузов.

Ответственные редакторы чл.-корр. АН СССР Б. П. Никольский, канд. хим. наук Д. П. Добычин.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Кинетика и катализ» является учебным пособием по химической кинетике и катализу и построена на материале общего учебного курса, читаемого автором на протяжении ряда лет студентам дневного и вечернего отделений химического факультета Ленинградского университета.

Входящий в программу основной материал курса напечатан обычным шрифтом, дополнительный материал — петитом, в приложение же вынесены непринципиальные в кинетическом и сложные в математическом отношении выводы. Таким образом, по сложности усвоения материал разбит на три части, что, как показал опыт, облегчает усвоение курса студентами при их самостоятельной работе. Основные формулы, неоднократно встречающиеся в тексте, обозначены двойной нумерацией с указанием главы и порядкового номера (например, II, 10), остальные формулы перенумерованы по порядку без указания глав.

Издание рассчитано в основном на студентов химических факультетов университетов и химических вузов, в связи с чем список литературы ограничен сравнительно легко доступными учебниками, монографиями и сборниками, изданными в Советском Союзе.

Автор считает своим приятным долгом принести благодарность проф. А. В. Сторонкину, материалами которого автор частично воспользовался, акад. А. Н. Теренину, проф. Р. Л. Мюллеру, проф. С. А. Щукареву и проф. М. Е. Позину за ряд ценных советов при подготовке рукописи, акад. А. А. Баландину, чл.-корр. АН СССР проф. Б. П. Никольскому, проф. О. М. Тодесу, канд. хим. наук Д. П. Добычину, канд. хим. наук А. И. Русанову, канд. физ.-мат. наук Г. А. Корсуновскому за ряд замечаний по рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетикой химических реакций называется учение о закономерностях, управляющих скоростью течения данного процесса в зависимости от различных условий его протекания, учение о скоростях химических реакций.

Содержание химической кинетики составляют два основных раздела: а) формально математическое описание скорости реакции без учета механизма самой реакции (математическое выражение процесса в целом), так называемая *формальная кинетика;* б) учение о механизме химического взаимодействия как *теория химической кинетики.* Последнее является основным и наиболее существенным в кинетике.

Скорость процесса химического взаимодействия зависит от условий, в которых протекает реакция. В соответствии с тем, в какой фазе протекает реакция, отличают кинетику газовых реакций, кинетику реакций в растворах (в жидкой фазе) и кинетику реакций в твердой фазе.

В зависимости от того, в каких системах протекают реакции, они могут быть гомогенными и гетерогенными. *Гомогенными* называются реакции, протекающие в однородной среде (например, в смеси реагирующих газов или в растворе), *гетерогенными* — реакции, протекающие в неоднородной среде, на поверхности соприкосновения взаимодействующих веществ, находящихся в разных фазах (например, твердой и жидкой, газообразной и жидкой и т. п.).

В системах, в которых протекает последовательно несколько процессов, скорость всего процесса в целом определяется наиболее медленной так называемой *определяющей стадией.* Если определяющей стадией является сам акт химического взаимодействия и процесс подвода и отвода компонентов реакции не влияет на ее скорость, то говорят, что реакция протекает в кинетической области. Здесь величина скорости реакции

определяется кинетическими законами собственно химической стадии процесса. Могут встречаться реакции, в которых определяющей стадией является подвод реагирующего вещества, а не сам акт химического взаимодействия. В этом случае процесс протекает в *диффузионной области*, и скорость всего процесса определяется законами диффузии. Далее, могут быть случаи, когда скорость реакции и диффузии соизмеримы. Скорость всего процесса тогда является сложной функцией кинетических и диффузионных явлений, и процесс протекает в *переходной области*.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и наличия или отсутствия катализаторов — ускорителей реакции. В связи с этим реакции подразделяются на каталитические и некаталитические. Наконец, реакции могут идти как только с участием валентно-насыщенных молекул или ионов — так называемые нецепные реакции, — так и с участием свободных радикалов или атомов. В последнем случае реакции идут по цепному механизму и относятся к классу цепных реакций. В зависимости от условий протекания реакции механизм кинетических процессов меняется. Поэтому для различных условий течения реакции характерны специфически отличные кинетические законы. Это приводит к необходимости разделения кинетики на разделы: кинетика некаталитических и каталитических реакций. Каждая из этих глав может быть в свою очередь разделена на кинетику нецепных реакций и кинетику цепных реакций. Нецепные и цепные реакции могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Кинетика гомогенных реакций объединяет кинетику газовых реакций и кинетику реакций в растворах. Специфика гетерогенных реакций зависит как от фазового состояния системы, так и от того, в какой области (кинетической, диффузионной или переходной) протекает реакция.

Часть I

КИНЕТИКА

ГЛАВА I

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

§ 1. Основные положения и понятия кинетики

Основной величиной химической кинетики является скорость химической реакции. За скорость химической реакции принимают величину, пропорциональную производной от количества реагирующего вещества по времени (т. е. величину, характеризующую изменение количества вещества в единицу времени) или при постоянном объеме системы — от производной концентрации по времени (т. е. изменение концентрации в единицу времени)

$$v = f\frac{dc}{dt}.$$

В подавляющем большинстве случаев (но не всегда) скорость, концентрацию и время выражают в одной и той же системе единиц. Тогда $f = 1$ и

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad \text{или} \quad v = +\frac{dx}{dt},$$

где c — концентрация исходного вещества; x — концентрация продукта реакции.

Напишем стехиометрическое уравнение реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \qquad (*)$$

Если за время dt исчезло dA_1 вещества A_1, то вещества A_2 уменьшилось на $\frac{\nu_2}{\nu_1} dA_1$, вещества A_1' увеличилось на $\frac{\nu_1'}{\nu_1} dA_1$, вещества A_2' — на $\frac{\nu_2'}{\nu_1} dA_1$ и т. д. Поделив количество вещества на объем смеси, найдем изменение объемных концентраций всех реагирующих веществ

$$\frac{dA_2}{v} = dc_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1} dc_1, \quad \frac{dA_1'}{v} = dc_1' = \frac{\nu_1'}{\nu_1} dc_1, \quad \frac{dA_2'}{v} = dc_2' = \frac{\nu_2'}{\nu_1} dc_1,$$

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{\nu_1}{\nu_2}\frac{dc_2}{dt} = \frac{\nu_1}{\nu_1'}\frac{dc_1'}{dt} = \frac{\nu_1}{\nu_2'}\frac{dc_2}{dt}.$$

Таким образом, скорости изменения концентраций всех реагирующих веществ связаны между собой, и скорость всего процесса можно измерить по изменению концентрации только одного из реагирующих веществ.

Выражая скорость реакции через концентрации веществ, исчезающих в процессе реакции, следует писать

$$v = -\frac{dc}{dt},$$

тогда как для веществ, образующихся в процессе реакции,

$$v = \frac{dx}{dt}.$$

Реакции, протекающие в одну сторону, можно классифицировать следующим образом:

1) по порядку уравнения для скорости реакции — по порядку реакции. *Порядком реакции* называется сумма показателей степеней в кинетическом уравнении реакции;

2) по числу частиц, принимающих участие в элементарном акте, — по *молекулярности реакции.*

Порядок и молекулярность реакции совпадают только в случае простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакций. В подавляющем большинстве случаев, даже у сравнительно простых реакций, молекулярность реакции и порядок ее не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции, описывающее процесс в целом, не в состоянии отразить истинного механизма реакции, протекающей, как правило, в особенности у сложных реакций, через ряд последовательных стадий.

Скорость реакций зависит от числа встреч реагирующих частиц в единицу времени, частота встреч пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Если бы реакции протекали в один этап, то скорость реакции была бы пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степенях, показатели которых соответствовали бы стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Так, для реакции (*) скорость реакции должна была бы быть равна

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{\nu_1}c_2^{\nu_2}\ldots, \qquad (I,1)$$

здесь k — константа скорости реакции (удельная скорость реакции), т. е. скорость, отнесенная к единице концентраций.

В действительности, однако, большинство реакций протекает через ряд последовательных стадий, причем скорость всей реакции в целом определяется скоростью самой медленной стадии.

Так как в уравнение (I, 1) входят концентрации исходных веществ, а не промежуточных продуктов, участвующих в самой медленной стадии, то показатели степени в уравнении (I, 1) обычно не равны стехиометрическим коэффициентам и могут быть как целыми, так и дробными.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции;* для реакции (*) кинетическое уравнение будет

$$v = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots \qquad (I,2)$$

Порядок этой реакции $n = n_1 + n_2 + \ldots$

Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего, а также дробного порядка. Дробный порядок наблюдается у сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии, т. е. имеющих более одного элементарного акта. В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени

$$v = \text{const} = kc^0 = kx^0.$$

Это наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия.

Несоответствие между химическим и кинетическим уравнениями объясняется тем, что химическое уравнение является результирующим ряда промежуточных реакций, а в кинетическое уравнение входят концентрации исходных веществ. Скорость же реакции зависит от скорости наиболее медленных промежуточных стадий. Поэтому кинетическое уравнение является сложной функцией стехиометрических уравнений ряда промежуточных стадий данной реакции.

Несоответствие между порядком и молекулярностью реакции наблюдается даже у простых реакций, как, например,

$$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD.$$

Реакция эта бимолекулярна, сумма стехиометрических коэффициентов равна двум, и реакция должна была бы идти по второму порядку. Опыт, однако, показывает, что порядок этой реакции равен 3/2. Реакция обмена водорода с дейтерием идет в несколько стадий. Первая стадия — диссоциация молекул — протекает быстро, с установлением равновесия между молекулами и атомами

$$H_2 \rightleftarrows 2H, \quad D_2 \rightleftarrows 2D, \quad HD \rightleftarrows H + D.$$

Реакции между атомами и молекулами идут медленно, и их скорость определяет суммарную скорость процесса

$$H + D_2 \rightarrow HD + D \quad H_2 + D \rightarrow HD + H$$
$$H + HD \rightarrow H_2 + D \quad HD + D \rightarrow D_2 + H.$$

Скорость реакции в целом равна (с учетом одной из медленных реакций)

$$v = k\,[\mathrm{H}]\,[\mathrm{D_2}],$$

но

$$\frac{[\mathrm{H}]^2}{[\mathrm{H_2}]} = k',$$

где k' — константа равновесия, поэтому

$$v = k\sqrt{k'}\,[\mathrm{H_2}]^{1/2}\,[\mathrm{D_2}].$$

Процессами рекомбинации атомов в молекулу можно пренебречь, так как концентрации атомов водорода и дейтерия ничтожно малы и скорость рекомбинации практически равна нулю.

Под реакциями рекомбинации понимаются реакции образования молекулы из атомов, из атомов и радикалов или из радикалов. При этом реакции рекомбинации с участием только атомов отличаются от реакций рекомбинации с участием радикалов. Первые, как будет показано ниже, могут протекать только при тройных соударениях с молекулой или на поверхности твердого тела. Реакции рекомбинации с участием радикалов в принципе не отличаются от реакций присоединения с участием молекул.

Если реакция протекает через ряд стадий, в которых участвуют одни и те же молекулы, причем предыдущие стадии идут быстро, с установлением равновесия, а последняя медленно, то порядок реакции может быть выше третьего. Схематически такая реакция может быть изображена следующим образом:

$$\mathrm{A + B \rightleftarrows AB} \qquad (1)$$
$$\mathrm{A + AB \rightleftarrows A_2B} \qquad (2)$$
$$\mathrm{A + A_2B \rightarrow C + D} \qquad (3)$$
$$\overline{\mathrm{3A + B \rightarrow C + D.}}$$

Скорость всей реакции в целом определяется скоростью последней — самой медленной стадии $v = k[\mathrm{A}][\mathrm{A_2B}]$, где k — константа скорости этой стадии.

Концентрация промежуточного вещества $\mathrm{A_2B}$ может быть выражена через концентрации исходных веществ, учитывая, что в (1) и (2) быстро протекающих стадиях устанавливается равновесие

$$\frac{[\mathrm{AB}]}{[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]} = K_p', \quad \frac{[\mathrm{A_2B}]}{[\mathrm{AB}]\,[\mathrm{A}]} = K_p'',$$

где K_p' и K_p'' — константы равновесия.

С учетом этих равенств

$$[\mathrm{A_2B}] = K_p'' K_p'\,[\mathrm{A}]^2\,[\mathrm{B}]$$

$$v = kK_p''K_p'\,[\mathrm{A}]^3\,[\mathrm{B}] = k_э\,[\mathrm{A}]^3\,[\mathrm{B}].$$

Здесь $k_э$ — экспериментальная константа скорости, порядок же такой реакции равен четырем. Так, например, по четвертому порядку протекает реакция

$$HBrO_3 + 5HBr \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

По молекулярности реакции могут подразделяться на моно-, би- и тримолекулярные. Последние вследствие малой вероятности тройных соударений встречаются редко. Реакций дробной молекулярности быть не может. Классификация реакций по их молекулярности:

а) мономолекулярные

$$A \rightarrow X; \quad A \rightarrow X + Y,$$

б) бимолекулярные

$$A + B \rightarrow X; \quad A + B \rightarrow X + Y,$$

в) тримолекулярные

$$A + B + C \rightarrow X; \quad A + B + C \rightarrow X + Y + \ldots$$

Реакций с молекулярностью более чем три не бывает, так как вероятность одновременного столкновения более трех молекул практически равна нулю.

Если механизм реакции включает только один элементарный акт, то порядок и молекулярность реакции совпадают. У сложных реакций порядок будет зависеть от молекулярности отдельных стадий. В кинетике таких реакций возможно существование трех типов различных уравнений: стехиометрического уравнения реакции, кинетического уравнения, связывающего скорость всего процесса в целом с концентрациями исходных веществ, и ряда уравнений молекулярности, т. е. стехиометрических уравнений элементарных актов взаимодействия.

В зависимости от механизма реакции могут быть подразделены на простые и сложные. К простым реакциям относятся реакции, протекающие в одном направлении и включающие один химический этап. Сложные реакции подразделяются следующим образом:

1. Обратимые реакции

$$A + B \rightleftarrows X + Y.$$

2. Параллельные реакции

$$A \begin{cases} \nearrow B \\ \searrow C \end{cases}; \quad A + B \begin{cases} \nearrow X + \ldots \\ \searrow Y + \ldots \end{cases}$$

В случае параллельных реакций скорость всего процесса будет определяться в первую очередь скоростью наиболее быстрой его стадии.

3. Сопряженные реакции

$$A + B \rightarrow X \qquad (а)$$

$$A + C \rightarrow Y \qquad (б)$$

Сопряженные реакции открыты и подробно исследованы в 1905 г. Н. А. Шиловым. Они характеризуются тем, что одна из них, например реакция (а), идет самопроизвольно, тогда как другая, например (б), только в присутствии первой. Так, перекись водорода окисляет соли двухвалентного железа, но не окисляет раствора иодистого водорода. В присутствии же ионов двухвалентного железа перекись водорода окисляет растворы иодистого водорода.

Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется *актором;* вещество В, легко реагирующее с А и индуцирующее реакцию (б), называется *индуктором;* вещество С — *акцептором.* Идущая самопроизвольно реакция (а) называется *первичной,* индуцируемая реакция (б) — *вторичной.*

4. Последовательные реакции

$$A \to B \to C, \quad A + B + \ldots \to C + D + \ldots \to X + Y + \ldots$$

В последовательных реакциях скорость всего процесса будет определяться скоростью самой медленной стадии.

Формальная кинетика рассматривает процесс, не интересуясь механизмом реакции, чисто количественно описывает результат всех стадий, всех превращений, результат всей реакции в целом. Поэтому конечной задачей формальной кинетики является составление уравнения для расчета константы скорости данной реакции, т. е. уравнения, позволяющего в любой момент времени рассчитать скорость реакции как функцию концентрации. Для этого необходимо определить порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ, составить дифференциальное уравнение для скорости реакции и проинтегрировать его. Составление дифференциального кинетического уравнения — задача физико-химическая, требующая знания порядка реакции. Интегрирование дифференциального уравнения — задача чисто математическая.

Для составления кинетического уравнения определяют экспериментальную зависимость концентрации одного из реагирующих веществ от времени (кривую концентрация — время), после чего одним из описанных ниже способов вычисляют порядок реакции.

Метод Вант-Гоффа. Реагирующие вещества берут в одинаковых концентрациях. Определяют скорость реакции при двух различных концентрациях (в различные моменты времени)

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n; \quad -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n; \quad \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n;$$

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg c_1 - \lg c_2}.$$

Скорость можно определить по кривой концентрации — время методом графического дифференцирования или же заменив в числителе производные конечными разностями.

Графический метод нахождения скоростей v_1 и v_2, соответствующих концентрациям C_1 и C_2, приведен на рис. 1.

Определение порядка реакции n по времени полупревращения τ. Временем полупревращения (периодом полураспада) называется время, в течение которого концентрация реагирующего вещества уменьшится вдвое. Для реакций различных порядков зависимость времени полупревращения от начальной концентрации реагирующих веществ различна. Здесь следует рассмотреть 2 случая.

а) Реакции первого порядка $n=1$.

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)$$

$$-\ln(a-x)=kt+\text{const}.$$

При $t=0$, $x=0$ const $=-\ln a$.

Поэтому для реакций первого порядка

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}.$$

При $t=\tau$, $x=\frac{a}{2}$

$$\tau=\frac{1}{k}\ln 2,$$

Рис. 1.

т. е. период полупревращения для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации.

б) Если реакция не первого порядка, т. е. $n\neq 1$, и реагирующие вещества взяты в равных начальных концентрациях, то

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n,\quad \frac{dx}{(a-x)^n}=kdt,$$

$$kt=-\frac{(a-x)^{1-n}}{1-n}+\text{const}.$$

При $t=0$, $x=0$ $\text{const}=\frac{a^{1-n}}{1-n}$,

откуда

$$k=\frac{(a-x)^{1-n}-a^{1-n}}{(n-1)t}.$$

При $t=\tau$ $x=\frac{a}{2}$, откуда

$$\tau_n=\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)a^{n-1}}. \qquad (I,3)$$

n и k в одной и той же реакции постоянны. Для двух различных начальных концентраций a_1 и a_2 период полупревращения

различен, так как он обратно пропорционален начальной концентрации в степени $n-1$.

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}=\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}, \quad n=\frac{\lg\tau_1-\lg\tau_2}{\lg a_2-\lg a_1}+1. \qquad (I,4)$$

Таким образом, определив по экспериментальным кривым концентрация — время (см. рис. 1) время полупревращения для двух различных начальных концентраций, можно по формуле (I, 4) вычислить порядок реакции. Более точно можно определить порядок реакции, если определить период полупревращения при нескольких разных начальных концентрациях. Порядок реакции, как это видно из уравнения (I, 3), равен тангенсу угла наклона прямой плюс единица в координатах $\lg\tau$ и $\lg a$.

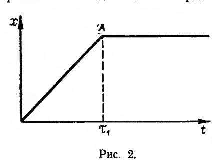


Рис. 2.

Обозначим время, необходимое для полного превращения реагирующего вещества, через τ_1, и время, в течение которого реагирует $^3/_4$ количества исходного вещества, через $\tau_{3/4}$. Нетрудно показать, что для реакции первого порядка $\tau_{1/2}=\frac{1}{2}\tau_{3/4}$ и что для всех реакций, у которых порядок больше или равен единице, $\tau_1=\infty$. Если, однако, порядок меньше единицы, то τ_1 конечно. Так, например, для реакции нулевого порядка

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^0=k \text{ и } x=kt.$$

График изменения концентрации продукта реакции от времени представлен на рис. 2. Реакция течет с постоянной скоростью до полного исчерпания реагирующего вещества в системе. Обозначим запас вещества в системе через M. Точка A отвечает моменту завершения реакции $\tau_1=\frac{M}{k}$.

Докажем, что для реакции дробного порядка τ_1 также конечно. Пусть порядок реакции $n=\frac{1}{m}$, где $m>1$.

$$-\frac{dc}{dt}=kc^{\frac{1}{m}}.$$

После интегрирования

$$a^{1+\frac{1}{m}}-c^{1+\frac{1}{m}}=kt\left(1+\frac{1}{m}\right).$$

При $c=0$ τ_1 конечно и равно

$$\tau_1=\frac{ma^{1+\frac{1}{m}}}{(m+1)k}.$$

М е т о д О с т в а л ь д а - Н о й е с а. Этот метод применяется для определения порядка реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ. Пусть в реакцию вступают вещества А, В и С, причем

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3},$$

где c_1, c_2 и c_3 — концентрации веществ А, В и С. Определяют одним из описанных выше методов порядок n_1 по отношению к веществу А при избытке веществ В и С, затем n_2 при избытке А и С и, наконец, n_3 при избытке А и В. Значительный избыток концентраций всех реагирующих веществ, кроме одного, позволяет считать концентрации этих веществ постоянными в процессе реакции. Например, при избытке веществ В и С кинетическое уравнение реакции может быть записано в следующем виде

$$-\frac{dc_1}{dt} = k'c_1^{n},$$

т. е. скорость реакции зависит только от концентрации вещества А.

Как указывалось выше, для определения порядка реакции необходимо экспериментально определить изменение концентрации одного из реагирующих веществ (исходных или продуктов реакции) во времени в процессе течения реакции. Измерение концентрации может быть произведено или химико-аналитическим путем или с помощью физико-химических методов. Перед проведением химического анализа необходимо применить «закалку» — например охлаждение реакционной смеси, для того чтобы скорость реакции уменьшилась и за время отбора пробы и производства анализа концентрации практически не менялись бы. Так, например, при изучении кинетики гидролиза сложных эфиров (этилацетата, метилацетата и др.) в водных растворах проба реакционной смеси отбирается через определенные промежутки времени, переносится в колбу с охлажденной водой, после чего титруется щелочью.

При изучении кинетики газовых реакций применяют метод струи, сочетая его с «закалкой». Так, например, при изучении кинетики разложения аммиака на водород и азот аммиак пропускается через реактор, а затем через холодильник. После охлаждения смесь водорода, азота и аммиака поглощается титрованным раствором кислоты, из которой отбираются пробы для определения содержания аммиака (рис. 3). Время реакции равно времени нахождения аммиака в реакторе.

Значительно чаще применяют физико-химические методы определения концентрации веществ. Преимуществами их является: возможность непрерывного анализа смеси без отбора проб, возможность в ряде случаев определения концентрации при температуре реакции, измерение концентрации высокоактивных и

короткоживущих веществ (атомов, радикалов) и, наконец, возможность раздельного определения концентраций близких по химическому составу веществ, как, например, оптических изомеров. Для физико-химического анализа применимо любое физическое свойство, меняющееся с изменением концентрации вещества. Для реакций, сопровождающихся изменением объема, как, например, разложение аммиака, разложение карбонатов или оксалатов, измеряют объем газовых продуктов реакции. Для растворов измеряют изменение объема реакционной смеси в процессе реакции, как, например, при изучении кинетики гидролиза сахарозы дилатометрическим методом.

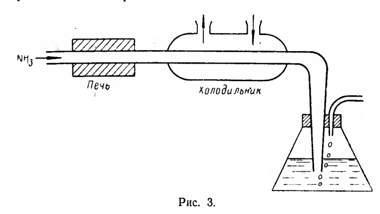


Рис. 3.

Широко применяют оптические методы: спектроскопию, спектрофотометрию, измерение показателя преломления, для оптически активных веществ — поляриметрический метод. При изучении реакций в растворах электролитов пользуются методом электропроводности, при изучении изотопного обмена и механизма реакции применяют метод меченых атомов. Для исследования быстрых реакций применяют метод измерения скорости распространения и коэффициента поглощения звука и в особенности ультразвука. При изучении скорости рекомбинации атомов используют метод раздельного калориметрирования (А. А. Ковальский, 1946). В ряде случаев, как, например, изучение быстрых реакций или рекомбинации атомов, химико-аналитические методы вообще неприменимы.

§ 2. Простые реакции

Реакции первого порядка $A \rightarrow B + C$. В простых реакциях первого порядка скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k_1 c.$$

Здесь x — количество прореагировавшего вещества в единице объема в момент времени t, c — концентрация реагирующего вещества.

$$k_1 dt = -d \ln c, \quad k_1 t = -\ln c + \text{const}$$
$$\text{при } t = 0 \ \text{const} = -\ln a,$$

где a — начальная концентрация реагирующего вещества. Отсюда

$$k_1 t = \ln \frac{a}{c} = \ln \frac{a}{a - x}, \quad x = a(1 - e^{-k_1 t}),$$
$$c = ae^{-k_1 t},$$

концентрация исходного вещества в реакции первого порядка убывает по экспоненциальному закону.

Размерность константы скорости первого порядка $[k_1] = [t^{-1}]$ и, следовательно, величина константы скорости первого порядка не зависят от размерности, в которой выражаются концентрации. Изменение концентрации реагирующего c и образующего x в процессе реакций веществ во времени показано на рис. 4.

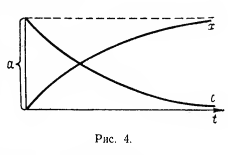


Рис. 4.

Приведем примеры реакции первого порядка:

1. Реакции изомеризации, например превращение ацетохлоранилида в парахлорацетоанилид

$NClCOCH_3$ → $NHCOCH_3$ (Cl)

2. Разложение паров простых эфиров, например паров диметилового эфира

$$CH_3 - O - CH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO.$$

3. Псевдомономолекулярные реакции, т. е. реакции, в которых концентрация одного из реагирующих веществ во много раз меньше остальных. Примером таких реакций является реакция инверсии тростникового сахара в водных растворах

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$
$$-\frac{dc_{\text{сах}}}{dt} = k_3 c_{\text{сах}} c_{H_2O} \simeq k'_2 c_{\text{сах}}.$$

Реакции второго порядка $A + B \rightarrow X + Y$. У реакций второго порядка скорость пропорциональна произведению концен-

траций реагирующих веществ. При этом могут быть два случая: начальные концентрации реагирующих веществ равны или же не равны.

Если начальные концентрации реагирующих веществ равны между собой, то

$$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)^2, \quad k_2t=\frac{1}{a-x}+\text{const}.$$

При $t=0$ $x=0$ и $\text{const}=-\frac{1}{a}$, поэтому окончательно

$$k_2=\frac{x}{at(a-x)}, \quad x=\frac{k_2a^2t}{1+k_2at}, \quad c=\frac{a}{1+k_2at}.$$

Если начальные концентрации реагирующих веществ не равны, то

$$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)(b-x), \quad k_2dt=\frac{dx}{a-b}\left(\frac{1}{b-x}-\frac{1}{a-x}\right),$$

$$k_2t=\frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x)-\ln(b-x)\right]+\text{const}.$$

При $t=0$ $x=0$ и $\text{const}=\frac{1}{a-b}\ln\frac{b}{a}$, следовательно,

$$k_2=\frac{1}{t(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Размерность константы скорости будет

$$[k_2]=[t^{-1}M^{-1}L^3].$$

У реакции второго порядка величина константы скорости зависит от выбора единиц, в которых выражается концентрация.

Примеры реакций второго порядка:

1. Омыление сложных эфиров и этерификация.

$$RCOOR_1+NaOH \rightarrow RCOONa+R_1OH,$$

$$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5+H_2O.$$

Многие реакции простых молекул в газовой среде

$$H_2+J_2 \rightarrow 2HJ, \quad C_2H_4+H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad \text{и т. п.}$$

Реакции третьего порядка. Для реакций третьего порядка скорость реакции пропорциональна произведению концентраций трех реагирующих веществ, причем их начальные концентрации могут быть равны или не равны друг другу.

Если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны, т. е. $a=b=c$, то

$$\frac{dx}{dt}=k_3(a-x)^3,$$

откуда

$$k_3t=\frac{1}{(a-x)^2}+\text{const}.$$

Таблица 1

Тип реакции	Соотношение начальных концентраций	Скорость реакции	Константа скорости реакции
$A \rightarrow X + \ldots$		$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
$A + B \rightarrow X + \ldots$	$a \gg b$	$\frac{dx}{dt} \approx k_2 a(b - x)$	$k_2 = \frac{1}{at} \ln \frac{b}{b - x}$
$A + B + C \rightarrow X + \ldots$	$a, b \gg c$	$\frac{dx}{dt} = k_3 ab(c - x)$	$k_3 = \frac{1}{tab} \ln \frac{c}{c - x}$
$A + B \rightarrow X + \ldots$		$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$	$k_2 = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$
$A + B + C \rightarrow X + \ldots$	$a \gg b, c$	$\frac{dx}{dt} \approx k_3 a(b - x)(c - x)$	$k_3 = \frac{1}{at(b - c)} \ln \frac{c(b - x)}{b(c - x)}$
$2A \rightarrow X + \ldots$ $A + B \rightarrow X + \ldots$	$a = b$	$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2$	$k_2 = \frac{x}{at(a - x)}$
$3A \rightarrow X + \ldots$ $A + B + C \rightarrow X + \ldots$	$a = b = c$	$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)^3$	$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$
$A + B + C \rightarrow X + \ldots$		$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)(b - x)(c - x)$	$k_3 = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{(a - b)(c - a)} \ln \frac{a}{a - x} + \frac{1}{(a - b)(b - c)} \times \ln \frac{b}{b - x} + \frac{1}{(b - c)(c - a)} \ln \frac{c}{c - x}\right]$
$A + B + C \rightarrow X + \ldots$	$a = b$	$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)^2(c - x)$	$k_3 = \frac{1}{t(c - a)^2}\left[\frac{(c - a)x}{a(a - x)} + \ln \frac{(a - x)c}{(c - x)a}\right]$
$2A + C \rightarrow X + \ldots$		$\frac{dx}{dt} = k_3(a - 2x)^2(c - x)$	$k_3 = \frac{1}{t(a - 2c)^2}\left[\frac{(2c - a)2x}{a(a - 2x)} + \ln \frac{(a - 2x)c}{(c - x)a}\right]$

При $t=0$ $x=0$ и $\text{const} = -\frac{1}{2a^2}$, значит

$$k_3 = \frac{x(2a-x)}{2ta^2(a-x)^2}.$$

Если начальные концентрации всех реагирующих веществ не равны, то

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x),$$

и после интегрирования

$$k_3 = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a'c'}\ln\frac{a}{a-x} + \frac{1}{a'b'}\ln\frac{b}{b-x} + \frac{1}{b'c'}\ln\frac{c}{c-x}\right],$$

где $a' = a-b$, $b' = b-c$, $c' = c-a$.

Размерность константы скорости таких реакций

$$[k_3] = [t^{-1}M^{-2}L^6].$$

В общем случае для реакции n-го порядка

$$[k_n] = [t^{-1}M^{-(n-1)}L^{3(n-1)}].$$

В табл. 1 представлены различные типы простых реакций, а также уравнения для скорости и константы скорости этих реакций.

§ 3. Сложные реакции

Сложными реакциями называются реакции, протекающие: в разные стороны — обратимые реакции; в одну сторону, но в нескольких направлениях — параллельные реакции; в несколько стадий — последовательные реакции и, наконец, сопряженные реакции, о которых говорилось выше.

В основе кинетики сложных реакций лежит принцип независимости различных реакций. По этому принципу, если в системе протекает несколько реакций, каждая из них протекает независимо от другой и каждая подчиняется закону действия масс. Полное изменение системы является суммой изменений, внесенных всеми этими независимыми реакциями. Математически это означает, что кинетическое уравнение сложной реакции является алгебраической суммой кинетических уравнений составляющих ее простых реакций. Простые реакции, входящие в состав сложных реакций, могут быть разных порядков. Рассмотрим только такие реакции, в которых порядок простых реакций одинаков.

Обратимые реакции. В уравнения обратимых реакций входят две независимых величины: константы скорости прямой и обратной реакции. Поэтому для вычисления константы скорости прямой или обратной реакции необходимо иметь экспериментальные данные (концентрацию, время), позволяющие вычислить равновесную концентрацию реагирующего вещества. В реакции

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{A'} + \mathrm{B'}$$

скорость прямой реакции

$$v_1 = -\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt} = k_1\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}],$$

скорость обратной реакции

$$v_2 = +\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt} = k_2\,[\mathrm{A}']\,[\mathrm{B}'].$$

Суммарная скорость процесса v на основании принципа независимости различных реакций равна разности скоростей прямой и обратной реакции

$$v = v_1 - v_2 = k_1\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] - k_2\,[\mathrm{A}']\,[\mathrm{B}'].$$

В момент равновесия скорость процесса равна нулю и, следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathrm{A}']\,[\mathrm{B}']}{[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]} = K.$$

Здесь K — константа равновесия. Таким образом,

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{и} \quad k_1 = Kk_2.$$

Обратимые реакции могут быть различных порядков. Рассмотрим реакции первого и второго порядка.

Обратимые реакции первого порядка $\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{B}$. К обратимым реакциям первого порядка принадлежат взаимные превращения изомеров, например α- и β-пентацетатов *d*-глюкозы, *d*-ментона и *l*-ментона, тиоционата аммония и тиомочевины

$$NH_4NCS \rightleftarrows (NH_2)_2CS \quad \text{и т. п.}$$

Если a и b начальные концентрации веществ A и B и x — концентрация прореагировавшего за время t вещества, то

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x) = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x\right) = (k_1 + k_2)(D - x),$$

где

$$D = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

постоянная не зависящая от времени величина,

$$\frac{dx}{D - x} = (k_1 + k_2)\,dt, \quad (k_1 + k_2)\,t + \mathrm{const} = -\ln(D - x).$$

При $t = 0$, $x = 0$, $\mathrm{const} = -\ln D$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{D}{D - x};$$

$$k_2 = \frac{1}{t\,(K + 1)}\ln\frac{Ka - b}{Ka - b - (K + 1)\,x}.$$

Обратимые реакции второго порядка $A+B \rightleftarrows A'+B'$. Примером реакции подобного типа могут служить реакции омыления сложных эфиров и этерификации. Формула скорости реакции для данного случая будет иметь следующий вид:

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)(b-x)-k_2(c+x)(d+x),$$

здесь a, b, c и d — начальные концентрации реагирующих веществ. Обозначим через x_0 количество вещества в единице объема, прореагирующего к моменту наступления равновесия. Тогда

$$K=\frac{k_1}{k_2}=\left(\frac{x_0}{a-x_0}\right)^2.$$

Положим для упрощения $a=b$ и $c=d=0$. Тогда скорость реакции

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)^2-k_2x^2=(k_1-k_2)\left(x^2-\frac{2k_1a}{k_1-k_2}x+\frac{k_1a^2}{k_1-k_2}\right)=$$

$$=k_2(K-1)\left[x^2-\frac{2Ka}{K-1}x+\frac{Ka^2}{K-1}\right]=k_2(K-1)(m_1-x)(m_2-x),$$

где m_1 и m_2 — корни квадратного уравнения в скобках, равные

$$m_1=\frac{a\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1};\quad m_2=\frac{a\sqrt{K}}{\sqrt{K}-1}.$$

После интегрирования получаем

$$\ln\frac{m_2-x}{m_1-x}=(m_2-m_1)(K-1)k_2t+\text{const}.$$

Так как при $t=0$ $x=0$, то $\text{const}=\ln\frac{m_2}{m_1}$.

Поэтому окончательно

$$k_2=\frac{1}{t(K-1)(m_2-m_1)}\ln\frac{m_1(m_2-x)}{m_2(m_1-x)}=\frac{1}{2at\sqrt{K}}\ln\frac{a\sqrt{K}-x(\sqrt{K}-1)}{a\sqrt{K}-x(\sqrt{K}+1)}.$$

Параллельные реакции. Примером односторонних параллельных реакций, т. е. реакций, протекающих одновременно в нескольких направлениях, может служить идущее при умеренном нагревании разложение бертолетовой соли на хлористый калий, кислород и перхлорат калия

$$6KClO_3 \begin{cases} \nearrow 2KCl+3O_2 \\ \searrow 3KClO_4+KCl. \end{cases}$$

Особенно часто параллельные реакции встречаются в органической химии: получение орто-, мета- и параизомеров при нитровании фенолов, трех нитробензойных кислот при нитровании бензойной кислоты и т. д.

Параллельные реакции первого порядка $A \overset{1}{\nearrow} B$, $A \overset{2}{\searrow} C$. Согласно принципу независимости протекания различных реакций, скорости первой и второй реакции не зависят друг от друга. Течение каждой из этих реакций (а следовательно, и ее скорость) не зависит от наличия другой реакции

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x), \quad v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x),$$

где x_1 и x_2 — количества вещества, прореагировавшие за время t в первой и второй реакции соответственно.

Общее количество вещества A, исчезнувшего к моменту времени t, равно сумме убыли этого вещества в параллельных реакциях

$$x = x_1 + x_2, \quad dx = dx_1 + dx_2.$$

Отсюда следует, что общая скорость параллельной реакции равна сумме скоростей отдельных реакций

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = v_1 + v_2 = k_1(a - x) + k_2(a - x) = k(a - x).$$

Суммарная константа скорости превращения исходного вещества равна сумме констант скоростей отдельных параллельных реакций.

Наконец, в параллельных реакциях первого порядка отношение количеств прореагировавшего (или образовавшегося в результате реакции) в каждой из параллельных реакций вещества в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей отдельных реакций. Это правило вытекает из отношения скоростей отдельных параллельных реакций

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1(a - x)}{k_2(a - x)} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} = k',$$

и, следовательно,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} \quad x_1 = k'x_2$$

для любого момента времени и для любой скорости превращения исходного вещества.

При изучении параллельных реакций определяют сумму констант скоростей по убыли вещества и по отношению концентраций образовавшихся веществ — отношение констант скоростей

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}, \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{x_2}{x_3} \text{ и т. д.}$$

После чего находят величины констант скорости и отдельных реакций.

Параллельные реакции второго порядка

$$A + B \begin{cases} \nearrow C + D \\ \searrow C' + D' \end{cases}.$$

Для этих реакций, так же как и для реакций первого порядка, общее количество прореагировавшего вещества равно сумме количества веществ, прореагировавших в каждой из отдельных реакций.

$$x = x_1 + x_2,$$

$$v = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} =$$

$$= k_1(a - x)(b - x) + k_2(a - x)(b - x) = k(a - x)(b - x)$$

и

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}.$$

Аналогичный результат можно получить и для параллельных реакций любого порядка, если все они имеют один и тот же порядок.

Таким образом, у параллельных реакций скорость и константа скорости реакции равны сумме скоростей и констант скорости отдельных параллельных реакций, а отношение количеств исходного вещества, прореагировавшего в каждой из параллельных реакций за одно и то же время, есть величина постоянная и равна отношению констант скоростей этих реакций.

Последовательные реакции. К последовательным реакциям можно отнести омыление эфиров двухосновных кислот щелочью, как, например, омыление янтарноэтилового эфира едким натром

$$C_2H_4(COOC_2H_5)_2 + NaOH \rightarrow C_2H_4\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COONa \end{cases} + C_2H_5OH,$$

$$C_2H_4\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COONa \end{cases} + NaOH \rightarrow C_2H_4(COONa)_2 + C_2H_5OH,$$

и гидролиз трисахаридов в присутствии кислот или ферментов, как, например, гидролиз раффиноз

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 3C_6H_{12}O_6.$$

Простейшим типом последовательных реакций является последовательная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, причем $k_1 \neq k_2$. Обозначим через a начальное количество исходного вещества A, через x — количество его, прореагировавшее за время t, через y — количество промежуточного вещества B, прореагировавшего за время t, т. е. количество образовавшегося продукта C. Тогда в момент времени t концентрации исходного, про-

межуточного вещества и продукта реакции будут соответственно равны

$$[A]=a-x,\quad [B]=x-y,\quad [C]=y, \tag{1}$$

скорость первой реакции превращения исходного вещества будет

$$v_1=\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)\quad \text{и}\quad x=a(1-e^{-k_1t}), \tag{2}$$

скорость образования продукта реакции

$$v_2=\frac{dy}{dt}=k_2(x-y). \tag{3}$$

Подставляя в уравнение (3) значение x из уравнения (2), получаем дифференциальное уравнение типа уравнений Лейбница

$$\frac{dy}{dt}+k_2y=k_2a(1-e^{-k_1t}).$$

Решение этого уравнения дает (см. приложение 1)

$$y=a\left(1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right), \tag{4}$$

$$x-y=\frac{k_1a}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}). \tag{5}$$

Уравнение (5) дает зависимость концентрации промежуточного вещества от времени.

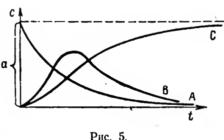


Рис. 5.

Изменения концентраций исходного А, промежуточного В и конечного вещества С во времени представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5, концентрация промежуточного вещества сначала возрастает, достигает максимального значения и затем убывает. Время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта t_{max} зависит только от констант скорости промежуточных реакций, т. е. от природы реагирующих веществ, и не зависит от их концентраций. Чтобы найти t_{max}, дифференцируем по t концентрацию промежуточного продукта из уравнения (5) и, приравняв производную нулю, решаем полученное уравнение относительно времени

$$\frac{k_1a}{k_2-k_1}\left(k_2e^{-k_2t_{max}}-k_1e^{-k_1t_{max}}\right)=0,$$

откуда

$$t_{max}=\frac{\ln k_1-\ln k_2}{k_1-k_2}.$$

Обозначим отношение констаит скоростей второй и первой реакции через

$$r = \frac{k_2}{k_1},$$

тогда

$$t_{\max} = -\frac{\ln r}{k_1(1-r)},$$

и максимальная концентрация промежуточного продукта

$$(x-y)_{\max} = \frac{k_1 a}{k_1 r - k_1}\left(e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}\right) = \frac{a}{r-1}\left(e^{-\frac{\ln r}{1-r}} - e^{-\frac{r \ln r}{r-1}}\right).$$

Таким образом, иаибольшая концентрация промежуточного вещества ие зависит от величини констаит скоростей, а зависит только от их отиошения и начальной концентрации исходиого вещества. Чем больше констаита скорости первой реакции и чем меиьше константа скорости второй реакции, тем больше максимальная величииа концентрации промежуточиого продукта в момент времеии $t_{\max}$. Напротив, если коистаита второй реакции значителъио больше константы скорости первой реакции, то максимальиая концентрация промежуточного продукта будет близка к нулю. При малых отношениях $\frac{k_1}{k_2}$ кривая образования промежуточиого продукта реакции B лежит практически на оси абсцисс. Аналитически промежуточный продукт реакции не обиаруживается в течеиие иекоторого времени, иазываемого *скрытым периодом образования вещества,* или *периодом индукции.* Скрытый период наиболее ярко выражеи в том случае, если в реакции существует иесколько промежуточных стадий. Как видио из рис. 5, кривая образоваиия конечного продукта C имеет точку перегиба, совпадающую по времени с моментом максимальиого иакоплеиия промежуточного продукта.

При любом соотиошеиии констант скоростей образоваиия и распада промежуточного вещества скорость его образования в начале реакции всегда больше скорости распада (при условии, коиечио, что в начальный момеит времеии концентрация промежуточиого продукта равиа иулю). В момеит достижения максимальной концентрации промежуточиого продукта скорости его образоваиия и распада сравниваются. В дальнейшем скорость распада промежуточиого вещества становится больше скорости его образования и поэтому концентрация его падает. Объясняется это тем, что в начальные моменты времеии мала концентрация промежуточиого вещества, в конечные же — исходиого.

Уравнения последовательных реакций второго и дробных порядков обычно ие рассматриваются формальной кинетикой

в силу математнческнх трудностей, возиикающнх при интегрировании диффереициальиых уравиеиий.

Сопряженные реакции. Как указывалось выше, сопряжеииыми изываются такие сложные реакцнн, в которых одиа реакцня идет только в присутствии другой. К сопряжеииым относятся параллельио-последовательные реакции, протекающие через общне актнвиые промежуточные продукты. В сопряжеиных реакциях промежуточиое вещество первичной реакции является связующим звеиом в обеих реакцнях. Вторнчная реакцня начинается с взаимодействия промежуточиого вещества первнчиой реакцнн с исходным веществом вторнчной.

Схематическн сопряжеиные реакции могут быть изображены следующим образом

$$A + B_1 \rightarrow X + \ldots \quad \text{(I)}$$

$$X + B_2 \rightarrow C + \ldots \quad \text{(II)}$$

В первнчной реакцин (I) A — актор, B_1 — нидуктор, X — активное промежуточиое вещество, B_2 — акцептор во вторичной (ннлицируемой реакцин). Одно нз нсходиых веществ может быть одииаковым в первнчной н вторнчной реакцни. Так, напрнмер, в реакцнях

$$HBrO_3 + H_2SO_3, \quad (a)$$

$$HBrO_3 + H_3AsO_3 \quad (б)$$

вторнчная реакция (*б*) не ндет без первичной (*а*), хотя в обеих реакцнях участвует одно н то же реагнрующее вещество — бромноватая кнслота. Объясняется это тем, что мышьяковистая кнслота окнсляется не непосредственно бромиоватой кнслотой, а промежуточнымн веществами первнчной реакцнн—бромистой и бромиоватнстой кислотамн, образующнмнся в результате реакций

$$HBrO_3 + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + HBrO_2,$$

$$HBrO_2 + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + HBrO.$$

Реакцня между хлором н водородом в темиоте прн температуре 150—250° C практнческн не ндет, но ндет в прнсутствин паров металлнческого иатрия

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl, \quad (a)$$

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H, \quad (б)$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl.$$

Непосредствеиио с водородом реагнрует не молекула хлора, а продукт первнчиой реакции — атом хлора, образующнйся также в процессе течеиия вторнчной реакции.

Могут быть сопряжеииые реакцнн, в которых все исходные реагирующие вещества различны. Например, N-карбобеизокснамниокнслоты не реагнруют непосредственно с эфнрами амннокислот с образоваинем пептндной связн, но реакция идет в при-

сутствии дициклогексилкарбодиимида, реагирующего с водой с образованием дициклогексилмочевины.

Кинетические уравнения сопряженных реакций (I) и (II) следующие:

$$-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B_1]}{dt}=k_1[A][B_1],$$

$$\frac{d[X]}{dt}=k_1[A][B_1]-k_2[B_2][X],$$

$$-\frac{d[B_2]}{dt}=\frac{d[C]}{dt}=k_2[B_2][X].$$

Эта система нелинейных уравнений в общем виде не решается. Для приближенного решения применяют метод квазистационарных состояний Боденштейна—Семенова.* Сущность его состоит в том, что в последовательных реакциях, при времени большем, чем время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта, концентрация его меняется мало, наступает стационарное состояние, т. е. $\frac{d[x]}{dt}\approx 0$. Это выполняется тем точнее, чем более активно промежуточное вещество, т. е. чем больше k_2 по сравнению с k_1, и, следовательно, чем ближе к нулю t_{max}. Это позволяет исключить концентрации высокоактивных, не поддающихся измерению промежуточных продуктов. Так, в данной системе уравнений при

$$\frac{d[X]}{dt}=0,\quad X=\frac{k_1[A][B_1]}{k_2[B_2]}$$

$$-\frac{d[B_2]}{dt}=\frac{d[C]}{dt}=-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A][B_1].$$

Если промежуточное вещество реагирует не только с акцептором, но и с индуктором, то уравнения усложняются, но и в этом случае можно, применяя метод стационарных состояний, упростить кинетические уравнения, исключив из них концентрации высокоактивных промежуточных веществ. Количественно индуцирующее действие может быть охарактеризовано коэффициентом индукции F.

$$F=\frac{\text{Убыль акцептора}}{\text{Убыль индуктора}}=\frac{\text{Убыль актора}}{\text{Убыль промежуточного вещества}}.$$

Если $F\gg 1$, то реакция является каталитической или неразветвленной цепной реакцией; если $0<F<1$ — сопряженной реакцией, если же $F<0$, т. е. концентрация индуктора или промежуточного продукта возрастает, то это характерно для разветвленных цепных процессов.

* О применении метода стационарных состояний, а также меченых атомов к изучению механизма реакций см.: Н. Н. Семенов. ЖФХ, 17, 1943; М. Б. Нейман. ЖФХ, 28, 1954; М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. ДАН СССР, 140, 1953; Д. А. Франк-Каменецкий. Усп. химии, 10, 1941.

Отличие индукции от катализа в том, что катализатор не расходуется и не может служить источником свободной энергии. В сопряженных реакциях продукты индуцируемой реакции могут образовываться с концентрациями, значительно превышающими термодинамически равновесные, т. е. индуцируемая реакция может идти с приростом свободной энергии, т. е. при $\Delta\Phi > 0$. При катализе реакция всегда идет с уменьшением свободной энергии $\Delta\Phi < 0$. Источником энергии для индуцируемой реакции служит индуцирующая реакция, идущая с уменьшением свободной энергии, при $\Delta\Phi' < 0$, причем $|\Delta\Phi'| > |\Delta\Phi|$. Сопряженные реакции имеют большое значение для аналитической химии.

§ 4. Влияние температуры на скорость реакции

Обычно при повышении температуры скорость химической реакции увеличивается. Встречаются, однако, и такие реакции (среди тримолекулярных), у которых константа скорости уменьшается с ростом температуры.

Влияние температуры на скорость химической реакции количественно может быть охарактеризовано, в узком интервале температур, величиной температурного коэффициента константы скорости реакции. *Температурным коэффициентом скорости реакции* γ называется отношение констант скорости реакции при двух температурах, отличающихся на 10°,

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

Для подавляющего большинства реакций температурный коэффициент скорости реакции больше 1, причем величина его может изменяться в широких пределах. Например, для реакции

$$H_2 + D \rightarrow HD + H$$

при 727° С $\gamma = 1{,}04$, для реакции

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

при 37° С $\gamma = 12{,}5$, реакция же

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

при 300° С без катализатора практически не идет, при 600° С эта реакция протекает мгновенно — со взрывом. У многих реакций в растворах, при комнатной температуре, а также у ряда реакций в газовой фазе, протекающих при более высоких температурах, повышение температуры на 10° вызывает возрастание скорости реакции в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа).

Примеры реакций, подчиняющихся этому приближенному эмпирическому правилу, приведены в табл. 2.

Увеличение скорости реакции в 2—4 раза при увеличении температуры на 10° не может быть объяснено только увеличением

Таблица 2

Реакция	Фаза	Интервал температур, °C	γ
$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	Газовая фаза	283—393	2,5
$CH_3N = NCH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	Газовая фаза	290—330	1,9
$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$	Газовая фаза	0—65	3,8
$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$	Водный раствор	10—45	1,9
Инверсия тростникового сахара	Водный раствор	25—55	3,6
$C_2H_5ONa + CH_3J \rightarrow NaJ + CH_3OC_2H_5$	Раствор в этиловом спирте	10—40	3,34

числа столкновений молекул за счет увеличения их средней скорости движения с температурой. Так, для реакции между водородом и йодом повышение температуры на 10° при 327° C увеличивает среднюю скорость движения, а следовательно, и общее число столкновений молекул в 1,01 раза.

$$\frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \frac{\sqrt{\frac{3RT_1}{M}}}{\sqrt{\frac{3RT_2}{M}}} = \sqrt{\frac{610}{600}} \simeq 1{,}01.$$

Объяснение больших величин температурного коэффициента дано теорией активных столкновений Аррениуса.

ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.

А. В. Раковский. Химическая кинетика и катализ. М.—Л., Госхимиздат, 1932.

Уч. зап. МГУ, вып. 174. Изд-во МГУ, 1955.

М. Ф. Нагиев. Основы химической кинетики промышленных систем. Баку, Изд-во АН Азербайдж. ССР, 1950.

Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.

А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М., ИЛ, 1956.

Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1950.

И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер. Объемный анализ, гл. VIII. М.—Л., Госхимиздат, 1950.

ГЛАВА II

ТЕОРИИ КИНЕТИКИ

Задачей теорий киаетики является объяснеиие влияния различных факторов иа скорость реакции (в первую очередь влияния температуры) и расчет коистаиты скорости, а тем самым и скорости химической реакции. В первой теории киаетики — теории Аррениуса — объясияется влияние температуры иа скорость реакции и рассчитывается зависимость коистаиты скорости от температуры.

§ 5. Теория активных столкновений Аррениуса

Большие величииы температуриого коэффициента скорости реакции, а также несоответствие между общим числом столкиовеиий реагирующих молекул и скоростью реакции позволили Аррениусу сформулировать его теорию активиых столкновений. Подсчеты показывают, что если бы все столкиовения молекул реагирующих веществ вызывали реакции, то реакций либо совершенно ие могло быть, либо оии протекали бы со сверхвзрывиой скоростью.

Так, например, в реакции

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

при $T = 700°$ К общее число столкновеиий в 1 *см*^{3}/*сек* равно приблизительио $2 \cdot 10^{28}$, и если бы все сталкивающиеся молекулы реагировали, то при давлеиии в 1 *атм* реакция почти закаичивалась бы за время 10^{-10} *сек*. В действительиости реакция протекает в $2{,}5 \cdot 10^{14}$ раза медлеииее. Это указывает иа то, что только незиачительиая часть столкиовеиий молекул реагирующих веществ приводит к реакции. Согласио Аррениусу, всякая реакция протекает через промежуточную стадию, связанную с образованием особой модификации — активных молекул.

$$\text{Нормальные молекулы} \overset{1}{\rightleftarrows} \text{Активные молекулы} \overset{2}{\rightarrow} \text{Продукт реакции}$$

Первый процесс протекает значительно быстрее второго, и поэтому в процессе течения реакции между нормальными и активными молекулами все время сохраняется равновесие.*

К равновесию между нормальными и активными молекулами можно применить термодинамическое уравнение изохоры реакции

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \tag{6}$$

где K — константа равновесия между нормальными и активными молекулами, а q — тепловой эффект процесса перехода нормальных молекул в активные, так называемая теплота активации

$$K = \frac{[\text{Активная модификация}]}{[\text{Инертная модификация}]}.$$

Как указывалось выше, только ничтожная доля столкновений приводит к реакции. Следовательно, концентрация активных молекул мала и составляет ничтожную долю концентрации инертных молекул. Поэтому можно не учитывать изменение концентрации инертных молекул за счет перехода их в активные и считать, что концентрация инертных молекул равна общей концентрации c. Общая концентрация молекул c не зависит от температуры. Поэтому если положить $c = \text{const}$ и учесть, что концентрация активных молекул $c_a = Kc$, то после дифференцирования получим

$$\frac{d \ln c_a}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

откуда, считая, что теплота активации не зависит от температуры,

$$c_a = Be^{-\frac{q}{RT}}, \tag{7}$$

где B — постоянная интегрирования.

Процесс активации обычно протекает значительно быстрее процесса химического взаимодействия. Наиболее медленная стадия (процесс взаимодействия) и будет в этом случае определять скорость реакции в целом

$$v = -\frac{dc_a}{dt} = k_a c_a = k_a K c.$$

Здесь k_a — константа скорости процесса взаимодействия активных молекул. Выражая концентрацию активных молекул как функцию температуры из уравнения (7), получим

$$v = k_a c_a = k_a B e^{-\frac{q}{RT}} = k_э c,$$

---

* Схема Аррениуса принимается и в настоящее время, но под активными молекулами понимают не особую химическую модификацию, а обычные молекулы, обладающие повышенной энергией. Иными словами, первая стадия схемы Аррениуса есть не что иное, как отражение наличия статистического равновесия между молекулами со средней и повышенной энергиями.

где

$$k_э = k_а e^{-\frac{q}{RT}} \quad (8)$$

— экспериментально определяемая константа скорости реакций, следовательно,

$$\frac{d \ln k_э}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \quad (II,5)$$

Уравнение (II, 5) представляет собой уравнение Аррениуса в дифференциальной форме. Хотя уравнение Аррениуса по форме тождественно с уравнением изохоры, не следует забывать различия в величинах K и $k_э$. Уравнение Аррениуса показывает зависимость константы скорости реакции от температуры и справедливо только в том случае, когда процесс химического взаимодействия значительно медленнее процесса установления статистического равновесия.

Экспоненциальный вид зависимости константы скорости реакции от температуры объясняет большие величины температурных коэффициентов скоростей реакции.

Из формулы (8) видно, что логарифм экспериментально определяемой константы скорости является линейной функцией обратной температуры при условии, что теплота активации не зависит от температуры

$$\ln k_э = \ln k_а - \frac{q}{R}\frac{1}{T} = A - \frac{q}{R}\frac{1}{T}, \quad (9)$$

где $A = \ln k_а$ — постоянная. Это дает возможность экспериментально определять теплоту активации, измеряя константу скорости при различных температурах. Измерив константу скорости при двух температурах T_1 и T_2, можно вычислить, применяя уравнение (9), теплоту активации

$$\ln \frac{k_э'}{k_э''} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

где $k_э'$ и $k_э''$ — константа скорости при температурах T_1 и T_2. Более точно значения теплоты активации можно получить, если измерить константу скорости при нескольких температурах и отложить на графике $\lg k_э$ в функции от обратной температуры. Тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k_э$ и $\frac{1}{T}$ равен, как это следует из уравнения (9), $\frac{q}{4{,}576}$ (рис. 6), откуда $q = 4{,}576 \operatorname{tg} \alpha$.

Из (8) следует, что температурный коэффициент скорости реакции будет тем больше, чем больше теплота активации, и тем меньше, чем выше температура реакции. В самом деле, из (8) следует, что

$$\lg \gamma = \frac{10q}{2{,}3 \cdot R \cdot T\,(T + 10)} \approx \frac{10q}{2{,}3 \cdot RT^2}\,.$$

Правило Вант-Гоффа, как это видно из уравнения Аррениуса, строго говоря, не является правилом. Появление правила Вант-Гоффа во многом объясняется тем, что в XIX в. экспериментально обычно изучались реакции, у которых энергия активации меняется в сравнительно узких пределах (20 000—40 000 *кал/моль*). Температуры, при которых проводились эти реакции, были не слишком высокими (273—700° *K*), температурный же интервал — сравнительно узким. С понижением температуры скорость реакции сильно падает, доходя в некоторых случаях практически до нуля.

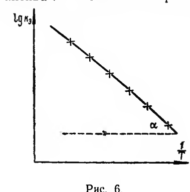


Рис. 6.

Так, например, разложение иодистого водорода идет с измеримой скоростью при 280° С. При 100° С скорость разложения резко падает, период полураспада становится равным $3 \cdot 10^6$ лет. При температуре же 0° С период полураспада возрастает до 10^{17} лет, т. е. реакция практически не идет, хотя система не находится в термодинамическом равновесии. Процесс может идти самопроизвольно. Но этому препятствует большой энергетический барьер (большое значение *q*). В случаях, подобных описанному, система находится в состоянии ложного равновесия и, будучи выведена из этого состояния самопроизвольно, перейдет с преодолением энергетического барьера в состояние истинного равновесия.

§ 6. Теория бинарных столкновений

Задачей теории бинарных соударений является расчет константы скорости по экспериментальным данным теплоты активации. Для решения этой задачи необходимо найти общее число столкновений и долю активных соударений, т. е. соударений, приводящих к реакции.

Химическая кинетика исследует неравновесные состояния, процессы и системы, в которых протекают химические превращения. В обратимых реакциях кинетика изучает стадии процесса до наступления момента равновесия. Даже в тех случаях, когда химическое равновесие отсутствует, для любого момента времени существует статистическое равновесие между молекулами, т. е. равновесие между молекулами со средней и повышенной энергией. На рис. 7 показано максвелл-больцмановское распре-

деление молекул по энергиям. Молекулы, для которых $E \geqslant q$ (заштрихованная область), являются реакционноспособными. Реакции протекают благодаря наличию активных молекул. На рис. 8 показано изменение энергии реагирующей системы. Здесь область *I* — исходные молекулы, *II* — активные частицы, *III* — продукты реакции, q — теплота активации, Q — теплота реакции. Избыточная по сравнению со средним значением энергия необходима для преодоления сил отталкивания электронных облаков сталкивающихся молекул, а тем самым необходима для разрыва или ослабления связей в молекулах реагирующих веществ (энергия активации). Под *энергией активации* понимают минимальное значение суммарной энергии сталкивающихся молекул, которая обеспечивает вступление их в реакцию между собой.

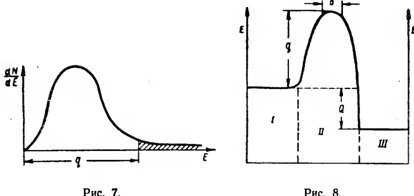


Рис. 7. Рис. 8.

Чтобы вычислить долю активных столкновений, необходимо определить, что такое энергия активации и какова ее связь с теплотой активации. Всякая элементарная реакция складывается из трех этапов: активирование путем столкновения двух частиц, химическое превращение активных частиц и, наконец, возможно дезактивирование активной частицы — отдача ею части энергии неактивной частице. Последнее осуществляется также путем бинарного соударения активной и неактивной частиц.

Активирование осуществляется путем соударения молекул. Само протекание реакции, возможность ее осуществления обусловлены столкновением активных частиц. Столкновения как неактивных, так и активных частиц, как правило, являются бинарными вследствие малой вероятности тройных соударений.

Избыточная энергия для осуществления реакции необходима потому, что для реакции необходимо преодолеть отталкивание электронных облаков реагирующих молекул. Это приводит к деформации электронного облака, отдалению его от ядра, более близкого к приближающейся молекуле. Отдаление электронного облака от приближающейся молекулы вызывает увеличение рас-

стояиий между ядрамн, т. е. ослабление связи между нимн, увеличеиие потеициальной эиергии.

Теория столкиовений осиоваиа иа двух предпосылках:

1) на наличии в снстеме активиых молекул, возникающих за счет неактивных столкиовеиий по закоиам статистического распределеиия энергии;

2) иа том, что осуществлеиие реакции возможио только в результате столкиовеиия активиых молекул.

Под активными молекулами понимают в иастоящее время *не особую химическую модификацию, а частицы, обладающие избыточным запасом энергии, достаточным для преодоления энергетического барьера реакции, т. е. обладающие энергией, достаточной для преодоления энергии отталкивания электронных облаков сталкивающихся молекул.*

В реакциях могут встретиться два случая.

Во-первых, активированными частицамн являются молекулы с избыточиой эиергией (т. е. эиергия столкиовеиия их больше или равиа энергии активации). Активиые н иеактивиые молекулы сосуществуют в максвелл-больцмаиовском равиовесии. Скорость реакции значительио меньше скорости релаксации (процесса восстановления равиовесия). В этом случае скорость всего процесса в целом будет определяться коицеитрацией активиых молекул, которая может быть вычислеиа по закоиам статистического (максвелл-больцмановского) распределеиия.

Во-вторых, актнвиымн частицами являются химически отлнчиые частицы: ноны, атомы, радикалы. В этом случае образование активных частнц пронсходит не за счет статистического равиовесня, а за счет другнх процессов: иоиизации, диссоциации, образоваиия радикалов и т. д. Схематическн этот процесс может быть представлеи так:

$$\text{Инертные молекулы} \xrightarrow{1} \text{Активные частицы} + \text{Инертные}$$
$$\text{молекулы} \xrightarrow{11} \text{Продукты реакции} + \text{Активные частицы.}$$

В таких реакциях концентрация активных частиц, как, например, атомов илн радикалов, в процессе течеиия реакции может значительно превосходить при даниой температуре равиовесиую. Скорость реакции здесь больше скорости релаксации. Активиые частицы возникают за счет самой реакции (эиергии отдельиых ее стадий), и статистическое распределеиие к процессу в целом уже иеприменнмо. Подобиого рода механизм в особеиности характерен для цепных реакций.

Теория столкновений рассматривает только первый тип реакций. Выводы теории столкиовеиий используются и в теории цепиых реакций; одиако с помощью этой теории без дополнительных предпосылок иельзя объясннть цепиого механизма.

Конечиой задачей теории бииарных соудареиий является вычисление коистанты скорости реакции, а следовательно, и

скорости реакции при данной концентрации реагирующих веществ. Константа скорости реакции непосредственно связана с числом столкновений активных молекул. Вследствие наличия статистического равновесия между активными и инертными молекулами активные молекулы составляют какую-то определенную часть, долю от общего числа молекул. Следовательно, зная величину этой доли и общее число столкновений, можно вычислить число активных соударений. Первой задачей теории бинарных соударений и является вычисление общего числа столкновений частиц в единице объема за единицу времени.

Из кинетической теории газов следует, что общее число столкновений (см. приложение 2) частиц газа равно

$$z = 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} r_{12}^2. \quad (II,6)$$

Число же активных столкновений z_a равно

$$z_a = ze^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}. \quad (II,7)$$

Здесь ν_1 и ν_2 — число молекул первого и второго сорта, заключенных в единице объема; σ_{12} — коэффициент симметрии, $\sigma_{12} = 2$, если молекулы одинаковые, и $\sigma_{12} = 1$, если молекулы не тождественны; r_{12} — сумма радиусов сталкивающихся частиц; μ — приведенная масса

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

где m_1 и m_2 — массы молекул; k — постоянная Больцмана; ε_* — энергия активации, рассчитанная на одну молекулу. Если обозначить энергию активации одного моля через E, то очевидно, что

$$E = N\varepsilon_*,$$

где N — число Авогадро.

§ 7. Активные столкновения

Суммарная энергия двух сталкивающихся частиц может складываться из кинетической энергии их движения и их внутренней энергии (колебательной, вращательной, электронной).

Если реакция совершается в самый момент соударения, то энергия внутренних колебаний атомов в молекуле не успевает возбудиться. Кинетическая энергия столкновения сразу переходит в энергию ослабления или разрыва нужной связи, т. е. при активном столкновении реагируют обе столкнувшиеся молекулы, реакция неотделима от активного столкновения. В таком случае число активных столкновений можно определить по числу реагирующих в единицу времени молекул. Если же реагируют молекулы сложного строения, то энергия столкновения должна

перейти в энергию внутренних колебаиий атомов в молекуле и перераспределиться по связям, для того чтобы иачали колебаться атомы именно по той связи, которая должна подвергнуться разрыву. Процесс миграции энергии по связям, постепениого возбуждения колебаний каждой связи требует времени. Поэтому если реагируют сложные молекулы, то химическое превращение наступает после активирующего столкиовения, когда молекулы разойдутся одна от другой. Здесь число активирующих столкновений не равио числу реагирующих молекул, так как часть активных молекул может дезактивироваться, не успев прореагировать, потеряв часть эиергии при столкновении с неактивной молекулой.

Под активными столкновениями целесообразно понимать именно такие столкновения, которые завершаются химическим превращением. Определить, что имеино следует понимать под активиыми столкновениями, можно, если сопоставить рассчитаиную (см. ниже) и экспериментальио определенную константу скорости. Для возможности проведения подобных расчетов следует исходить из столкновений без учета внутренней эиергии, так как именно в этом случае число активных столкновений равио числу актов химического превращения, т. е. скорости реакции.

Рассмотрим столкновения частиц без учета их виутренней энергии. Зиачеиием внутренней энергии можно преиебречь в тех случаях, когда реакция происходит непосредствеино в момент столкновения. Кинетическая энергия при столкновении сразу переходит в эиергию разрыва реакционио-чувствительной связи (связи, разрыв или ослабление которой приводит к реакции), не перераспределяясь по другим связям. Подобного рода реакции осуществимы при столкновении простых молекул, состоящих из небольшого числа атомов, оии протекают по бимолекулярному механизму. Кинетическая энергия движения двух частиц равна сумме кинетических эиергий их относительного движеиия и движеиия центра тяжести. Кинетическая эиергия движеиия центра тяжести ие может перейти в эиергию разрыва связи. Энергия связи атомов в молекуле не может измениться от того, с какой скоростью движется в пространстве центр тяжести молекулы. Поэтому при столкновении двух частиц химическое превращение может зависеть только от кииетической энергии их отиосительного движения.

Активиыми столкиовениями могут быть такие, у которых вся кинетическая эиергия отиосительного движения превышает некоторое минимальио-необходимое зиачеиие, или же только такие, у которых составляющая кинетической эиергии относительного движеиия вдоль лииии центров сталкивающихся молекул больше энергии активации. Сопоставление теоретических расчетов с опытом показывает, что при первой предпосылке активной оказывается только незначительиая часть (несколько процентов) соударений, тогда как во втором случае все соудареиия за-

канчиваются химическим превращением (см. ниже). Естественно, что целесообразнее считать активными столкновениями такие и только такие, у которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает величину энергии активации (или равна ей).

Найдем зависимость между числом столкновений, кинетическая энергия относительного движения которых превышает заданное значение (числом активных столкновений), и констэнтой скорости бимолекулярных реакций. При этом рассмотрим два случая:

а) будем считать активными столкновениями такие, при которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает заданное значение;

б) примем за активные столкновения такие, у которых вся кинетическая энергия относительного движения превышает заданное значение

Рассмотрим сначала первый случай. Число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает заданное значение ε^*, дается уравнением (II,7). Число столкновений частиц с энергией, заключенной в пределах ε_0, $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$, найдем, продифференцировав выражение (II,7). Число столкновений с составляющей кинетической энергии вдоль линии центров, лежащей в интервале ε_0, $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$, равно

$$dz_a = ze^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \frac{d\varepsilon_0}{kT}, \quad \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2,$$

где $\dot{R}$ — составляющая относительной скорости вдоль линии центров сталкивающихся частиц.

Обозначим через $\bar{k}$ долю столкновений, завершающихся химическими превращениями. Она рассчитывается от числа столкновений, для которых составляющая кинетической энергии вдоль линии центров лежит в пределах ε_0, $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$. Величина $\bar{k}$ есть функция энергии и природы молекул. Умножив эту величину на общее число столкновений, получим число столкновений, у которых составляющая кинетической энергии заключена в пределах ε_0, $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$ и которые заканчиваются химическими превращениями. Проинтегрировав по всем возможным значениям энергии, достаточным для осуществления реакции (от ε_* до ∞), получим число столкновений в единице объема за единицу времени, которые завершаются химическими превращениями, т. е. получим величину скорости химической реакции

$$v = \frac{d\nu_1}{dt} = z\int\limits_{\frac{\varepsilon_*}{KT}}^{\infty} \bar{k}e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \frac{d\varepsilon_0}{kT}. \qquad (10)$$

Величина z пропорциональна произведению $\nu_1\nu_2$, следовательно, уравнение (10) применимо к реакциям, протекающим по второму порядку.

Чтобы произвести интегрирование уравнения (10), нужно знать вид функциональной зависимости $\bar{k}$ от ε_0. Иначе говоря, нужно знать, как зависит $\bar{k}$ от величины кинетической энергии относительного движения ε_0, угла, образующегося при столкновении молекул θ, и состояния молекул — их внутренней энергии. Так как вид функциональной зависимости $\bar{k}$ от ε_0 неизвестен, то интегрирование выражения (10) можно произвести только, исходя из определенных предположений о зависимости $\bar{k}$ от ε_0. Правильность этих предположений можно проверить, сопоставив результат вычислений с экспериментальными данными.

Будем исходить из следующих предположений.

1. Каждое соударение, при котором составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает некоторое минимальное значение ε_*, заканчивается химическим превращением. Это предположение равносильно утверждению того, что кинетическая энергия относительного движения при столкновении переходит в колебательную энергию по месту небольшого числа связей, в результате чего образуется разрыв или ослабление, достаточное для осуществления реакции. Оно является справедливым для простых молекул. У сложных молекул, обладающих большим числом связей, возможно перераспределение энергии по связям и, как следствие этого, дезактивация молекулы.

2. Допустим, что $\bar{k}$ не зависит от состояния молекулы — ее внутренней энергии, но зависит от величины составляющей кинетической энергии, относительного движения вдоль линии центров ε_0. При этом, если $\varepsilon_0 < \varepsilon_*$, то $\bar{k} = 0$, если $\varepsilon_0 \geqslant \varepsilon_*$, то $\bar{k} = \alpha$, где α — постоянная величина, представляющая собой долю сталкивающихся активных частиц, которые испытывают химическое превращение.

Найдем константу скорости реакции, отнесенную к одной молекуле

$$k_2 = \frac{d\nu_1}{dt}\frac{1}{\nu_1\nu_2} = \frac{z\alpha}{\nu_1\nu_2}\int\limits_{\frac{\varepsilon_*}{kT}}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\frac{d\varepsilon_0}{kT} = \frac{z\alpha}{\nu_1\nu_2}e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}} =$$

$$= \frac{2\alpha r_{12}^2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}.$$

Если в реакции принимают участие обе сталкивающиеся молекулы, то коэффициент симметрии $\sigma_{12} = 1$ независимо от того, сталкиваются различные или одинаковые молекулы, так как если реагируют одинаковые молекулы, то, хотя $\sigma_{12} = 2$, скорость реакции пропорциональна удвоенному числу столкновений,

как, например, в прямой и обратной реакции

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

Следовательно,

$$k_2 = 2\alpha r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}. \tag{11}$$

Это же выражение может быть написано в такой форме:

$$k_2 = PT^{1/2}e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}},$$

где коэффициент P содержит все множители, не зависящие от температуры.

Найдем зависимость скорости реакции от температуры

$$\ln k_2 = \ln P + \frac{1}{2}\ln T - \frac{\varepsilon_*}{kT}.$$

ε_* — величина, постоянная для данной реакции, от температуры не зависит. Поэтому

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_*}{kT^2} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2}, \tag{12}$$

где R — газовая постоянная.

Сопоставление формулы (12) с уравнением Аррениуса (II,5) показывает, что в рассматриваемом случае теплота активации (величина, экспериментально определяемая) связана с энергией активации следующим образом:

$$q = E_* + \frac{1}{2}RT.$$

Теперь рассмотрим второй случай. Предположим, что химическим превращением завершаются только те столкновения, при которых вся кинетическая энергия относительного движения является большей некоторого минимального значения ε_*. Число столкновений, для которых кинетическая энергия относительного движения заключена в пределах ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, найдем, продифференцировав общее число столкновений, для которых вся кинетическая энергия столкновения превышает или равна энергии активации ε_*. Число таких столкновений (см. приложение 2) равно

$$z_a' = ze^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT} + 1\right).$$

После дифференцирования получим

$$dz_a' = ze^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}.$$

Как и в предыдущем случае, положим $\bar{k} = 0$ при $\varepsilon < \varepsilon_*$, $\bar{k} = \alpha'$ при $\varepsilon \geqslant \varepsilon_*$, где α' — постоянная величина. Тогда скорость реакции

$$\frac{d\nu_1}{dt} = z\int\limits_{\frac{\varepsilon_*}{kT}}^{\infty} \alpha' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{Tk}\frac{d\varepsilon}{kT}$$

и константа скорости

$$k_2 = \frac{d\nu_1}{dt}\frac{1}{\nu_1\nu_2} = \frac{z\alpha'}{\nu_1\nu_2}\int\limits_{\frac{\varepsilon_*}{kT}}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT} =$$

$$= -\frac{z\alpha'}{\nu_1\nu_2}\left| e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left(\frac{\varepsilon}{kT} + 1\right)\right|_{\frac{\varepsilon^*}{kT}}^{\infty} = \frac{z\alpha'}{\nu_1\nu_2}e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT} + 1\right).$$

Обычно $\varepsilon_* \gg kT$, поэтому

$$k_2 \approx 2\alpha' r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}\frac{\varepsilon_*}{kT}. \tag{13}$$

Или в иной форме

$$k_2 = P'T^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}.$$

Здесь множитель P' содержит все не зависящие от температуры величины.

Найдем зависимость константы скорости от температуры

$$\ln k_2 = \ln P' - \frac{1}{2}\ln T - \frac{\varepsilon_*}{kT},$$

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = -\frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_*}{kT^2} = \frac{E_* - \frac{1}{2}RT}{RT^2} \tag{14}$$

и

$$q = E_* - \frac{1}{2}RT.$$

Из сопоставления уравнений (11), (12), (13) и (14) видно, что как для константы скорости реакции, так и для ее температурного коэффициента получаются различные выражения в зависимости от исходных предпосылок.

Формулы (13) и (14) выражают константу скорости реакции и ее зависимость от температуры при условии, что активация в столкновениях осу-

ществляется при участии трех поступательных степеней свободы. В формулах (11) и (12) активация за счет столкновений рассматривается как процесс с участием только одной степени свободы поступательного движения (по линии центров сталкивающихся молекул). В соответствии с этим в первом случае теплота активации равна

$$q = E_* - \frac{1}{2} RT,$$

во втором на две степени свободы (на величину RT) больше

$$q = E_* + \frac{1}{2} RT.$$

Для определения того, что именно следует понимать под активными столкновениями, сопоставим результаты расчетов по формулам (11), (12), (13) и (14) с экспериментальными данными. Из опыта можно определить величины константы скорости, ее зависимость от температуры (теплоту активации) и диаметры молекул. Из этих данных можно рассчитать значения энергии активации и величины r_{12}. Таким образом, в выражениях (11) и (13) единственной неизвестной величиной является доля молекул, подвергающихся химическим превращениям, т. е. величина α (или α').

Вычислим эти величины для какой-либо бимолекулярной реакции, например для реакции разложения иодистого водорода

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2.$$

Диаметр молекул с погрешностью до 30% можно определить по вязкости газа, рефракции или по уравнению Ван-дер-Ваальса. Примем для иодистого водорода $r_{12} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*

$$\mu = \frac{m^2}{2m} = \frac{1}{2} \frac{128}{6{,}06 \cdot 10^{23}}.$$

В интервале температур 550—790° К эта реакция гомогенна и протекает по второму порядку. В этом интервале температур зависимость константы скорости от температуры может быть выражена любой из приведенных ниже эмпирических формул

$$k_2 = 3 \cdot 10^{-12} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{22000}{T}} \qquad (*)$$

или

$$k_2 = 2 \cdot 10^{-9} \cdot T^{-1/2} \cdot e^{-\frac{22000}{T}}. \qquad (**)$$

Эмпирические формулы (*) и (**) по характеру зависимости константы скорости от температуры идентичны формулам (11) и (13). Поэтому вычисленное значение константы скорости можно сравнить с любой из этих эмпирических формул. Для удобства вычисления сопоставим теоретическую формулу (11) с эмпирической (*) и соответственно (13) с (**).

Вычислим константу скорости по формуле (11) и сопоставим с уравнением (*)

$$3 \cdot 10^{-12} \alpha T^{1/2} \cdot e^{-\frac{22000}{T}} = 3 \cdot 10^{-12} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{22\,000}{T}}.$$

Отсюда $\alpha = 1$. Как было указано ранее, при вычислении следует принять $\sigma_{12} = 1$.

Вычислим теперь константу скорости по уравнению (13) и сопоставим с эмпирическим уравнением (**). Для температуры 700° К

$$\frac{\varepsilon^*}{kT} = \frac{22\,000}{700} = 30, \text{ т. е. } \varepsilon^* \gg kT,$$

$$7{,}5 \cdot 10^{-8} \alpha' T^{-1/2} e^{-\frac{22000}{T}} = 2 \cdot 10^{-9} T^{-1/2} \cdot e^{-\frac{22000}{T}}.$$

В этом случае $\alpha' = \frac{1}{37}$.

Таким образом, если за активные столкновения принимать те, при которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров превышает заданное значение, то каждое такое соударение завершается химическим превращением ($\alpha = 1$). Если же под активными соударениями понимать такие, у которых вся кинетическая энергия относительного движения больше или равна энергии активации, то к химической реакции приводит только какая-то часть из этих соударений, т. е. не все такие соударения окажутся активными ($\alpha' < 1$).

Аналогичный результат получается, если сопоставить вычисленное и экспериментальные значения константы скорости и для других бимолекулярных реакций с участием простых молекул, как, например,

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ, \qquad 2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2,$$

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6, \qquad 2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2,$$

$$2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2 \text{ и т. д.}$$

Под активными соударениями понимают такие и только такие, при которых составляющая кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров сталкивающихся молекул превышает некоторую величину ε_* называемую энергией активации. Энергия активации связана с теплотой активации (величиной экспериментально определяемой) соотношением

$$E_* = q - \frac{1}{2}RT. \tag{II,8}$$

Энергия активации, т. е. минимальное значение энергии, необходимое для преодоления отталкивания электронных облаков реагирующих молекул, — величина постоянная для данной реакции. Теплота активации, строго говоря, является функцией температуры. Однако у большинства реакций энергия активации велика, и поэтому разница между энергией и теплотой активации не превышает 1—2%. Число активных столкновений, т. е. скорость реакции, можно вычислить по формулам (II, 6 и II, 7). Если обе сталкивающиеся молекулы реагируют (коэффициент симметрии σ_{12} равен единице), из уравнений (II, 6) и (II, 7) получаем:

$$v = \nu_1\nu_2 2r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{II,9}$$

$$k_2 = \frac{v}{\nu_1\nu_2} = 2r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{II,10}$$

Расчет показывает, что в реакциях с участием простых молекул величины константы скорости, вычисленные по уравнению (II, 10), удовлетворительно совпадают с экспериментальными. В некоторых случаях, однако, величина экспериментальной константы оказывается во много раз меньше. Нередко это наблюдается, когда для осуществления реакции необходимо выполнить определенные пространственные условия, например

```
    CO              CH          CO  CH
 HC    CH         /    CH    HC   \  /  CH
             + H2C            →     |CH2|
 HC    CH         \    CH    HC   /  \  CH
    CO              CH          CO  CH
```

В связи с тем, что константа скорости, вычисленная по уравнению (II, 10), оказывается иногда больше, чем экспериментальная, в уравнение (II, 10) вводится дополнительный множитель P, так называемый *стерический коэффициент*, или *стерический фактор*. Стерическим фактором этот коэффициент называется не потому, что только пространственные препятствия являются единственной причиной расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями константы скорости. Пространственные препятствия исторически являются первым объяснением необходимости введения дополнительного множителя в уравнение (II, 10), но не единственно возможным. Необходимость в ряде случаев введения дополнительного множителя P в уравнение константы скорости реакции объясняется теорией переходного состояния (см. § 8). С учетом этого обстоятельства уравнение для константы скорости примет вид

$$k_2 = Pbe^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(II,11)}$$

Здесь P — стерический фактор, величина которого колеблется для разных реакций в пределах $1—10^{-9}$

$$b = \frac{z}{\nu_1 \nu_2} = 2r_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}.$$

Для реакций, в которых участвуют молекулы простого строения, величина P обычно равна единице, и уравнение (II, 11) превращается в

$$k_2 = be^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(II,12)}$$

Механизм активации связан с возможностью особо благоприятных соударений, при которых частица с меньшей энергией (скоростью) передает часть энергии частице с большей энергией (скоростью). Осуществление таких соударений требует особо благоприятного расположения частиц в момент удара и поэтому является событием редким, благодаря чему доля частиц с повышенной энергией ничтожно мала. С ростом температуры число столкновений частиц возрастает, что приводит к увеличению вероятности благоприятных соударений, а тем самым и доли активных частиц по закону максвелл-больцмановского распределения.

§ 8. Теория абсолютных скоростей реакций

Для того, чтобы рассчитать константу скорости химической реакции, нужно экспериментально определить теплоту активации реакции и, для многих реакций, эмпирический множитель P в уравнении (II, 11) — стерический коэффициент. Теория абсолютных скоростей реакций ставит перед собой задачу расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя P. Таким образом, конечной задачей теории абсолютных скоростей реакций является возможность вычисления скорости реакции, без определения каких-либо эмпирических кинетических величин. В основе теории абсолютных скоростей реакций лежит учение о переходном состоянии в момент реакции, поэтому эту теорию называют иногда теорией переходного состояния или теорией активированного комплекса.

Теория переходного состояния представляет собой дальнейшее развитие теории бинарных соударений. Возникла она в связи с тем, что необходимо было объяснить несовпадения вычисленных по теории бинарных соударений и экспериментальных значений констант скорости, т. е. величин предэкспоненциального множителя P в уравнении (II, 11). Если теория бинарных соударений может объяснить, в некоторых случаях, малые значения величины P стерическими препятствиями или другими причинами, связанными со строением реагирующих частиц, то наличие нецепных реакций, у которых фактор $P \gg 1$, совершенно не объяснить этой теорией. Ниже приведены некоторые примеры подобных реакций:

Реакция	P
$[Cr(H_2O)_6]^{+++} + CNS^-$	$1.09 \cdot 10^8$
$[Co(NH_3)_5Br]^{++} + OH^-$	$1{,}39 \cdot 10^6$
$NH_4^+ + CNO^-$	38,3
$XH^+ + Cl^-$	47,6

Теория бинарных соударений рассматривает только результат соударения, но не сам акт соударения; в основу же теории переходного состояния положено энергетическое изучение самого акта соударения. Таким образом, теория переходного состояния не отменяет, а дополняет и углубляет теорию бинарных соударений.

Формальная кинетика рассматривает процесс реакции в целом, не интересуясь ее истинным механизмом: дает чисто количественное описание результата взаимодействия частиц, не изучая деталей этого процесса. Теория Аррениуса позволяет вычислить энергию активации для реакции в целом, но не отвечает на вопрос о том, что представляет собой эта энергия, как она связана с механизмом реакции и строением молекул.

Теория бинарных соударений изучает механику соударений, рассматривая акт соударения как упругий удар. Она объясняет механизм активации и позволяет производить количественные расчеты констаиты скорости простейших газовых реакций, в которых отсутствуют внутримолекулярные процессы.

Наконец, теория переходного состояния изучает энергетически процесс соударения, объясняет количественно энергетический механизм активации, рассматривает физику активных соударений и химического превращения. Активные соударения, т. е. соударения, приводящие к реакции, — это сложный процесс постепенного перераспределения связей в молекуле, который начинается еще до столкновения молекул и заканчивается только после того, как молекулы разойдутся на расстояния, превышающие дальность действия их силовых полей.

Рассмотрим схематически механизм соударения двух частиц в реакции

$$H_2 + Br \rightarrow HBr + H.$$

Когда молекула водорода приблизится на какое-то расстояние к атому брома, то связь между атомами водорода начнет ослабевать из-за притяжения атома водорода атомом брома. Соударение протекает во времени. Моменту наибольшего сближения частиц отвечает наибольшее ослабление связи в молекуле водорода и наибольшее притяжение ею атома брома. В этот момент все три атома принадлежат одному (переходному) состоянию. Здесь наиболее вероятно образование новой молекулы (HBr). При дальнейшем движении атомов расстояние между ними в образовавшейся молекуле HBr начнет уменьшаться, а атом водорода станет удаляться от нее.

Молекулы — это не хрупкие упругие шары. При столкновениях, которые приводят к химическому превращению, молекулы не «разбиваются» на осколки, соединяющиеся в новые молекулы. Переходное состояние представляет собой систему из двух движущихся навстречу друг другу молекул в момент их наибольшего сближения.

Если при образовании активированного комплекса теории бинарных соударений между этим комплексом и исходными веществами устанавливается равновесие

$$A \rightleftarrows X \rightarrow B,$$

где X — активированный комплекс, то переходное состояние не может находиться в подобном равновесии с исходными веществами. Переходное состояние возникает только из А и превращается в В, т. е. процесс идет по схеме

$$A \rightarrow Z \rightarrow B.$$

Это связано с тем, что, достигнув положения наибольшего сближения, атомы реагирующих молекул не смогут остановиться при

своем движении в положении, которое соответствует конфигурации переходного состояния.

Если реакция обратима, т. е. возможно установление равновесия $A \rightleftarrows B$, то это равновесие устанавливается в соответствии со схемой

$$A \nearrow Z \searrow B, \quad B \swarrow Z' \nwarrow A$$

здесь Z — переходное состояние в прямой реакции, Z′ — в обратной. Переходное состояние в обратной реакции Z′ имеет ту же конфигурацию атомов, что и Z, но противоположное движение по пути реакции.

Образование переходного состояния связано с ослаблением связей в молекулах реагирующих веществ, т. е. первоначально с затратой работы и соответственно с увеличением энергии. Реакция в процессе прохождения сопровождается сначала ростом, а затем падением потенциальной энергии. Состояния А и В разделены энергетическим барьером.

При приближении атома брома к молекуле водорода электронное облако атома брома отталкивает электронное облако молекулы водорода и одновременно притягивает ближайший протон. Электронное облако молекулы водорода деформируется, отдаляется от атома брома и «тянет» за собой удаленный от брома протон, расстояние по связи Н—Н увеличивается, по связи Н—Br — уменьшается. В переходном состоянии расстояния между всеми атомами соизмеримы. Зная, как сказывается изменение расстояний между атомами на потенциальной энергии частицы, в принципе возможно рассчитать изменение энергии при образовании переходного состояния, т. е. энергию активации.

В основу теории переходного состояния положен следующий постулат: исходные вещества находятся в равновесии с переходным состоянием, последнее же разлагается с конечной скоростью. *Переходное состояние не существует как устойчивая частица, оно образуется только из исходных веществ и превращается только в конечные.* Однако в термодинамическом отношении (и только в этом смысле) переходное состояние можно рассматривать как обычную молекулу.

Термодинамические расчеты применимы к системам, находящимся в состоянии равновесия. Если процесс протекает последовательно и первая стадия идет с очень большой скоростью по сравнению с последующими, то можно утверждать, что в этой стадии исходные вещества и образующиеся продукты находятся в состоянии равновесия (см., например, теорию активации Аррениуса и теорию бинарных соударений). В теории переходного состояния равновесие понимается в том смысле, что реакция не меняет заметно концентрацию частиц

в переходном состоянии, которое распадается с конечной скоростью, образование же его протекает достаточно быстро, чтобы сразу же восполнить убыль распадающихся частиц.

§ 9. Термодинамика переходного состояния

Согласно уравнению (II, 12), константа скорости бимолекулярной реакции будет

$$k_1 = b_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}.$$

Если реакция обратима, то для обратной реакции

$$k_2 = b_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}.$$

Для константы равновесия имеем:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b_1}{b_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}}.$$

Так как обычно $b_1 \approx b_2$, то

$$K = e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}},$$

но

$$H_1 = E_1 + pV,$$

$$H_2 = E_2 + pV \quad \text{и} \quad \Delta H = H_1 - H_2 = E_1 - E_2,$$

где ΔH — изменение энтальпии в результате реакции, поэтому

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}. \tag{15}$$

Из термодинамики известно, что константа равновесия равна

$$K = e^{-\frac{\Delta \Phi}{RT}},$$

где $\Delta \Phi$ — изменение свободной энергии реакции. Из того, что

$$\Delta \Phi = \Delta H - T \Delta S,$$

следует, что формула (15) справедлива или при $T = 0$ (при абсолютном нуле), или при $\Delta S = 0$.

Изменение свободной энергии в процессе реакции равно разности изменений свободных энергий активации прямой и обратной реакций

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_1^{\neq} - \Delta \Phi_2^{\neq}.$$

Знак $\neq$ относится к процессу активации. Поэтому выражение для константы скорости правильнее записать в таком виде:

$$k_1 = b e^{-\frac{\Delta \Phi^{\neq}}{RT}} = b e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{TR}} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}, \tag{16}$$

здесь $\Delta\Phi^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ — изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии активации соответственно.

Найдем, какой член в выражении для константы скорости зависит от энтропии активации. Выражение для константы скорости реакции в наиболее общей форме дается формулой (II, 11). Сравним это выражение с (16)

$$k_1 = Pbe^{-\frac{E}{RT}} = Pbe^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}, \qquad \text{(II,11)}$$

$$k_1 = be^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}.$$

Из сопоставления этих уравнений следует, что

$$P = e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}},$$

т. е. стерический фактор отражает влияние изменения энтропии в процессе активации.

Если в реакции участвуют простые молекулы, то значение $\Delta S^{\neq}$ очень мало, и стерический фактор равен единице. В бимолекулярных реакциях с участием молекул сложного строения значение $\Delta S^{\neq}$ велико, и стерический фактор заметно отличается от единицы. Таким образом, расчет предэкспоненциального множителя P сводится к расчету изменения энтропии активации. Если известно строение переходного состояния (последнее во многих случаях близко по строению к образующейся в результате реакции молекуле), то можно статистически рассчитать $\Delta S^{\neq}$, а следовательно, величину P и скорость реакции

$$\Delta S^{\neq} = S_а - S_н,$$

где $S_а$ — энтропия переходного состояния, $S_н$ — энтропия исходной молекулы. Расчет энтропии обычной молекулы можно произвести, зная, какими степенями свободы обладает данная молекула. В этом смысле, т. е. в отношении расчета энтропии (но только в этом смысле), переходное состояние можно рассматривать как обычную молекулу, и применять к нему статистические расчеты.

Обычная молекула из m атомов имеет 3 поступательных степени свободы, 2 (3) — вращательных и $3m - 6$ (5) — колебательных. Переходное состояние можно рассматривать как частицу, имеющую вместо одной степени свободы колебательного движения степень свободы по пути реакции. Переходное состояние, образуясь, мгновенно распадается, и поэтому, строго говоря, в нем не могут возникнуть ни колебания, ни вращение.

Колебательные и вращательные движения в случае переходного состояния обозначают зависимость потенциальной и кинетической энергии от координат и импульсов. Эта зависимость по форме совпадает с зависимостью потенциальной и кинетической энергии колебательного и вращательного движений устойчивой молекулы от координат и импульсов. «Колебания» в случае переходного состояния характеризуют отклонения от наивыгоднейшего пути реакции (например, в простейшем случае реакции двухатомной молекулы с атомом — отклонения от прямой, соединяющей центры атомов). Одна из координат переходного состояния не имеет аналогии с устойчивыми молекулами, она определяет степень продвижения системы вдоль наивыгоднейшего пути реакции.

Распад переходного состояния связан с прохождением его через вершину энергетического барьера. Поэтому скорость реакции равна числу частиц, проходящих в единицу времени через вершину энергетического барьера

$$v = C_x. \qquad (17)$$

Здесь C_x — число частиц переходного состояния, проходящих в единицу времени через вершину энергетического барьера. Найдем, чему равна эта величина.

Обозначим ширину энергетического барьера через δ (см. рис. 8). Вершина энергетического барьера сравнительно плоская, поэтому прохождение через нее комплекса можно рассматривать как одномерное поступательное движение по пути реакции. Такое утверждение не означает, конечно, что сам комплекс движется в одномерном пространстве. Координата реакции характеризует не само передвижение комплекса в пространстве, а изменение энергии движения атомов в образующемся комплексе частиц (в переходном состоянии) относительно друг друга. Статистически степень свободы, соответствующая координате реакции, может рассматриваться как одномерное поступательное движение.

Введем следующие обозначения: $\bar{\dot{X}}$ — средняя (линейная) скорость движения переходного комплекса через энергетический барьер, τ — среднее время прохождения комплекса через энергетический барьер шириной δ, т. е. среднее время существования комплекса

$$\bar{\dot{X}} = \frac{\delta}{\tau},$$

C^* — линейная концентрация комплекса, т. е. число комплексов в единице объема, приходящееся на единицу длины пути реакции. Тогда число комплексов, проходящих через вершину энергетического барьера C_x, равно

$$C_x = C^* \cdot \bar{\dot{X}},$$

и скорость реакции, согласно формуле (17), будет

$$v = C^* \cdot \bar{\dot{X}}.$$

Среднюю скорость движения комплекса через вершину энергетического барьера можно найти по правилу нахождения средних, учитывая, что комплекс может двигаться только в одном направлении — в направлении разложения вдоль пути реакции

$$\bar{\dot{X}} = \frac{\int_0^{\infty} \dot{X} e^{-\frac{m\dot{X}^2}{2kT}} d\dot{X}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\dot{X}^2}{2kT}} d\dot{X}} = \frac{\frac{kT}{m^*}}{\left(\frac{2\pi kT}{m^*}\right)^{1/2}} = \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2},$$

где m^* — масса переходного комплекса.

Если вещества A, B... реагируют друг с другом, образуя переходное состояние, то скорость реакции равна

$$v = k_1 C_A C_B,$$

где k_1 — константа скорости реакции, следовательно,

$$C^* \cdot \bar{\dot{X}} = C^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} = k_1 C_A C_B \ldots \quad (18)$$

Равновесие комплекса и исходных веществ не является обычным термодинамическим равновесием, при котором скорости прямого и обратного процессов равны. Комплекс движется только в одном направлении и, как правило, не может разлагаться на исходные вещества. Равновесие здесь такого же типа, как и при последовательных реакциях, когда скорости образования и разложения промежуточного соединения одинаковы (точка максимальной концентрации промежуточного продукта). Однако формально к такому равновесию можно применять термодинамические соотношения.

Обозначим константу равновесия между активированным комплексом и исходными веществами через K^*, т. е. K^* — константа равновесия реакции образования единичного комплекса, заключенного в данном единичном интервале его конфигурации. Константа равновесия по отношению к единичной частице рассматривается как отношение продолжительностей ее существования в обоих состояниях (исходном и конечном).

$$K^* = \frac{a^*}{a_A a_B \ldots} \approx \frac{C^*}{C_A C_B \ldots}, \quad (19)$$

где a^*, a_A, a_B и т. д. — активности переходного комплекса и исходных веществ. Соответственно из (18) и (19) следует

$$k_1 = K^* \bar{\dot{X}} = K^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2}.$$

Часть переходных комплексов может распасться на исходные продукты.

Введем трансмиссионный коэффициент $\varkappa$, показывающий долю комплексов, распадающихся на исходные вещества.

Для перестройки ядер требуется время 10^{-10}—10^{-13} *сек*, для перестройки электронных облаков время порядка 10^{-23} *сек*. Поэтому обычно при перестройке ядерной конфигурации в переходном состоянии электроны следуют за ядрами и комплекс переходит через вершину энергетического барьера. Если, однако, электронная конфигурация оказывается запрещенной, то время перестройки электронов составляет секунды и даже минуты, как, например, в реакции

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2.$$

Электронная конфигурация оказывается запрещенной, если суммарный спин молекулы сильно отличается от суммарного спина исходных веществ. При образовании CO_2 один из спинов должен скачкообразно изменить свою ориентацию. В подобных, так называемых неадиабатических, реакциях переходное состояние может распасться на исходные вещества. Вероятность устойчивости образующегося переходного состояния (вероятность неразличия в спинах электронов) характеризуется трансмиссионным коэффициентом. Если он мал, то константа скорости уменьшается, но не за счет уменьшения энтропии активации, связанной с изменением конфигурации ядер, а за счет малой вероятности изменения электронной конфигурации. Обычно $\varkappa = 1$. С учетом этого константа скорости реакции

$$k_1 = \varkappa K^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2}. \qquad (20)$$

Величину K^* можно выразить через статистические суммы (суммы состояний) комплекса и исходных молекул. Как известно, под суммой состояний понимается общая вероятность того, что частица находится в одном из возможных состояний. Сумме состояний пропорционально число частиц данного сорта в данном объеме. Из закона распределения следует, что сумма состояний

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

где g_i — статистические веса энергетических состояний (соответствующих энергиям ε_i). Если все микросостояния равновероятны (классическая статистика), то

$$g_1 = g_2 = \dots g_k$$

и

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Полная сумма состояний для любого вещества может содержать члены, соответствующие ядерной, электронной, колебательной, вращательной и поступательной энергиям. Все эти величины, за исключением последней, могут быть найдены из спектроскопических данных. Приближенно (но с большой степенью точности) можно считать, что различные формы энергии независимы друг от друга, т. е. что энергия частицы складывается из энергий поступательного, вращательного, колебательного движений, электронной и ядерной

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5,$$

тогда

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\varepsilon_4+\varepsilon_5}{kT}} = \sum \prod_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} =$$

$$= \prod_i \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_4}{kT}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_5}{kT}} =$$

$$= Z_{\text{пост}} Z_{\text{вращ}} Z_{\text{колеб}} Z_{\text{электр}} Z_{\text{ядерн}}.$$

Для каждого вида движения величину энергии, приходящейся на одну степень свободы, приближенно можно считать одинаковой, и сумму состояний для каждого типа энергии приближенно можно считать состоящей из некоторого числа одинаковых сомножителей — по одному на каждую степень свободы данного состояния. Если молекула имеет t поступательных, r вращательных и v колебательных степеней свободы, то полная статистическая сумма приближенно запишется

$$Z \approx f_{tr}^{t} f_{rot}^{r} f_{v}^{v}, \qquad (21)$$

где f_{tr} — сумма состояний для 1 степени свободы поступательного движения, f_{rot} — вращательного и f_v — колебательного.

Константа равновесия между переходным состоянием и исходными веществами K^* равна

$$K^* = \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} = \frac{n_{\text{к}}}{n_{\text{н}}}.$$

Здесь $C_{\text{к}}$ и $C_{\text{н}}$ — концентрации в конечном и начальном состояниях, а $n_{\text{к}}$ и $n_{\text{н}}$ — число молекул в конечном и начальном состояниях. Но число молекул любого сорта в данном объеме пропорционально полной сумме состояний данного вещества в этом объеме, т. е.

$$K^* = \frac{Z'}{Z''},$$

здесь Z' и Z'' — суммы состояний на единицу объема, следовательно,

$$K^* = \frac{Z^*}{Z_A Z_B}, \qquad (22)$$

где Z^* — статистическая сумма переходного комплекса, Z_A, Z_B — статистические суммы исходных веществ.

Комплекс отличается от обычной молекулы одной дополнительной степенью свободы поступательного движения вдоль пути реакции. Если комплекс рассматривать как обычную молекулу, в которой одна степень свободы колебательного движения заменена степенью свободы поступательного движения, и обозначить статистическую сумму подобной молекулы (стабильной молекулы без одной степени свободы колебательного движения) через $Z^{\#}$, то

$$Z^* = Z^{\#} f_{tr}. \tag{23}$$

Найдем, чему равна f_{tr}. Из уравнения Шредингера следует, что для частицы, движущейся в прямоугольном ящике со стороной a, в одном измерении (параллельно оси X) значение энергии частицы равно

$$E_X = \frac{n_X^2 h^2}{8a^2 m},$$

где m — масса частицы, а n_X можно рассматривать как квантовое число, которое определяет возможные значения энергии частицы.

Для невырожденного состояния уровни энергии расположены так близко друг к другу, что распределение энергии можно считать непрерывным, а не квантовым, а при вычислении статистической суммы суммирование заменить интегрированием. В этом случае

$$f_{tr} = \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dn.$$

При поступательном одномерном движении

$$\varepsilon = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m} \text{ и } \frac{\varepsilon}{kT} = \frac{n^2 h^2}{8a^2 mkT} = n^2 \lambda,$$

где

$$\lambda = \frac{h^2}{8a^2 mkT},$$

$$\int_0^\infty e^{-n^2\lambda} dn = \frac{1}{2\sqrt{\lambda}} \Gamma\left[\frac{1}{2}\right] = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} a,$$

$$f_{tr} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} a.$$

Константа равновесия переходного состояния (19), а следовательно, и статистическая сумма комплекса (формулы 22 и 23) включают линейную концентрацию комплекса C на единицу длины пути реакции, поэтому $a = 1$, и

$$f_{tr} = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}. \tag{24}$$

Из формул (23) и (24) следует, что

$$Z^* = Z^{\#} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}.$$

Подставив последнее уравнение в (22), получим

$$K^* = \frac{Z^{\#}}{Z_A Z_B} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} = K^{\#} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}, \qquad (25)$$

где

$$K^{\#} = \frac{Z^{\#}}{Z_A Z_B}$$

константа равновесия комплекса, рассматриваемого как обычная стабильная молекула без одной степенн свободы колебательного двнжения. Необходнмо учитывать, что комплекс имеет на единицу меньшее число степеней свободы колебательного движення по сравнению с первоначальным молекулярным состоянием из того же числа атомов.

В нормальной молекуле из m атомов $3m—6(5)$ колебательных степеней свободы; в комплексе их $3m-7(6)$. Если (25) подставить в (20), то для константы скорости получим

$$k_1 = \varkappa K^{\#} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \left[\frac{kT}{2\pi m^*}\right]^{1/2} = \varkappa \frac{kT}{h} K^{\#}. \qquad (II,13)$$

В формуле (II, 13) множитель $\frac{kT}{h}$ одннаков для всех веществ и типов реакцнй и представляет собой частоту, с которой комплекс переходит через вершнну барьера при данной температуре. При 300° К эта частота составляет $6 \cdot 10^{12}$ *сек*$^{-1}$.

Уравненне (II, 13) является совершенно общим для различных тнпов реакций: мономолекулярных, бнмолекулярных н трнмолекулярных. Специфнка различных типов реакций проявляется в величине $K^{\#}$. Эта константа для каждой конкретной реакции того или иного типа имеет свой особенный вид. Так, например, если в реакцнн между веществамн A н B, наряду с образованнем переходного комплекса М, возникают устойчивые молекулы С н Д, то $K^{\#}$ в уравнении (II, 13) будет нметь вид

$$K^{\#} = \frac{Z^{\#} Z_C Z_Д}{Z_A Z_B} \quad \text{и} \quad k_1 = \frac{kT}{h} \varkappa \frac{Z^{\#} Z_C Z_Д}{Z_A Z_B}.$$

Из основного уравнения теории переходного состояния (II, 13) видно, что для вычисления константы скорости реакцнн необходнмо вычислить велнчины $K^{\#}$ через статистнческие суммы и определнть трансмнссионный коэффицнент $\varkappa$. Появление трансмиссионного коэффициента связано с тем, что некоторая часть комплексов может разложиться на нсходные вещества за счет колебаний по связям в образовавшейся молекуле. Обычно величнна $\varkappa$ равна 1. В ряде случаев трансмиссионный коэффициент можно вычислнть теоретически, наконец, значення его могут быть определены эксперnментально.

Статистические суммы реагирующих веществ вычисляются на основе спектроскопических данных. Вычисление же статистической суммы переходного состояния может быть осуществлено, если известна поверхность потенциальной энергии. Из поверхности потенциальной энергии можно определить энергию, размеры и расстояния между атомами переходного комплекса. Зная размеры, можно вычислить момент инерции комплекса.

При помощи энергетической поверхности и теории малых колебаний можно вычислить частоту колебаний в комплексе. Наличие всех этих данных позволяет определить сумму состояний переходного комплекса. Следует учесть, однако, что построение энергетической поверхности возможно только для самых простых реакций (например, молекула и атом). Для реакции между молекулами, в особенности сложными, построение энергетической поверхности практически невозможно. В последнем случае статистические суммы комплекса можно оценить приближенно, рассматривая его как устойчивую молекулу без одной степени свободы колебательного движения.

Согласно уравнению (21) статистическая сумма молекулы приближенно равна произведению множителей, отвечающих колебательному, вращательному и поступательному движениям. Для одной степени свободы поступательного движения статистическая сумма, согласно (24), будет

$$f_{tr} = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h},$$

для одной степени колебательного движения

$$f_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}$$

(см. приложение III).

Как следует из квантовой механики, вращательная энергия жесткой двухатомной молекулы равна

$$\varepsilon_{rot} = \frac{J(J+1)\,h^2}{8\pi^2 I},$$

где I — момент инерции молекулы, J — вращательное квантовое число. Тогда сумма состояний вращательного движения подобной молекулы будет иметь вид

$$Z_{rot} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{rot}}{kT}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\frac{J(J+1)\,h^2}{8\pi^2 IkT}} =$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-J(J+1)\,\rho},$$

здесь

$$\rho = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT}.$$

Если $\rho < 1$, что справедливо при всех температурах, кроме самых низких, то результат суммирования можно с удовлетворительной точностью представить в виде ряда Эйлера — Маклорена

$$Z_{rot} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{\rho}{3} + \frac{\rho^2}{15} + \dots\right).$$

При умеренно высоких и при высоких температурах ρ почти для всех веществ меньше 0,05, в этих случаях

$$Z_{rot} \approx \frac{1}{\rho} = \frac{(8\pi^2 IkT)}{h^2} = f_{rot}^2,$$

следовательно,

$$f_{rot} = \frac{(8\pi^2 IkT)^{1/2}}{h}. \tag{26}$$

Основное уравнение теории переходного состояния, позволяющее рассчитывать константы скоростей реакций, включает константу равновесия между комплексом и реагирующими веществами $K^{\#}$. Пусть стандартная свободная энергия процесса активации будет

$$-\Delta\Phi_0^{\#} = RT\ln K^{\#}.$$

Подставив это выражение в формулу (II, 13), получим

$$k_1 = \varkappa\frac{kT}{h}\, e^{-\frac{\Delta\Phi_0^{\#}}{RT}}, \tag{27}$$

так как

$$\Delta\Phi_0^{\#} = \Delta H_0^{\#} - T\Delta S_0^{\#},$$

то

$$k_1 = \varkappa\frac{kT}{h}\, e^{-\frac{\Delta H_0^{\#}}{RT}}\, e^{\frac{\Delta S_0^{\#}}{R}}, \tag{II,14}$$

где $\Delta H_0^{\#}$ и $\Delta S_0^{\#}$ — стандартные изменения энтальпии и энтропии процесса активации.

Уравнения (27) и (II, 14) показывают, что скорость химической реакции определяется изменением свободной энергии активации, а не теплотой активации, т. е. что необходимо учитывать изменение энтропии активации. Во многих газовых реакциях, в которых участвуют относительно простые молекулы, $\Delta S_0^{\#}$ невелико. В этом случае (но и только в этом) скорость реакции определяется теплотой активации. Если $\Delta S_0^{\#}$ велико, то при большой теплоте активации изменение свободной энергии активации может быть мало, как, например, при денатурации белков и дезактивации энзимов (табл. 3).

Вещество	Температура, °К	$\Delta H_0^{\neq}$, *ккал*	$\Delta S_0^{\neq}$, *кал/град*	$\Delta \Phi_0^{\neq}$, *ккал*
Яичный альбумин	338	132,1	315,7	25,4
Гемоглобин	338	76,3	152,0	24,5
Пепсин	298	55,6	113,3	21,9
Реннин	323	89,3	208,1	22,1
Трипсин	323	40,2	44,7	25,7
Инвертаза pH = 4,0	323	110,3	262,5	25,5
» pH = 5,7	323	52,2	84,7	25,0

Несмотря на большую теплоту активации, реакции денатурации белков и дезактивации энзимов имеют большую скорость реакции. Это связано с тем, что свободная энергия активации этих реакций мала вследствие большого значения энтропии активации. Возрастание энтропии в процессе активации, вероятно, связано с разрыхлением структуры белков и энзимов, разрывом при активации части солевых мостиков между кислотными и основными группами.

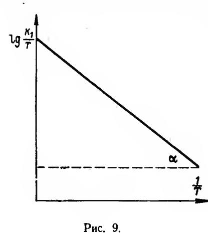


Рис. 9.

Скорость реакции определяется величиной свободной энергии активации $\Delta\Phi^{\#}$. Катализаторы, уменьшая свободную энергию активации, повышают скорость реакции. Энтальпия, свободная энергия и энтропия активации могут быть вычислены по экспериментально определенным значениям константы скорости и энергии активации.

Сначала по экспериментальным данным из (27) вычисляют $\Delta\Phi_0^{\#}$. Затем по тангенсу угла наклона в координатах $\ln\frac{k_1}{T} - \frac{1}{T}$ находят теплоту активации $\Delta H_0^{\#}$, согласно (II,14)

$$\ln\frac{k_1}{T} = \ln\left(\varkappa\frac{k}{h}e^{\frac{\Delta S_0^{\#}}{R}}\right) - \frac{\Delta H_0^{\#}}{RT}.$$

Таким образом, тангенс угла наклона прямой $\lg\frac{k_1}{T}$ в функции от $\frac{1}{T}$ дает $\frac{\Delta H_0^{\#}}{2{,}3R}$ (рис. 9). Зная $\Delta\Phi_0^{\#}$ и $\Delta H_0^{\#}$, находят $\Delta S_0^{\#}$

$$\Delta S_0^{\#} = \frac{\Delta H_0^{\#} - \Delta \Phi_0^{\#}}{T}.$$

При вычислеиии свободиой эиергии активации иепосредственно по уравнению (27) необходимо знать трансмиссионный коэффициент $\varkappa$. Можио, однако, вычислить $\Delta\Phi_0^{\#}$ и без трансмиссионного коэффициента и по получеииым данным свободной энергии активации определить величину трансмиссионного коэффициента. Из (27) следует

$$\ln k_1 = \ln \frac{\varkappa k}{h} + \ln T - \frac{\Delta \Phi_0^{\#}}{RT},$$

откуда

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta \Phi_0^{\#}}{RT^2} = \frac{\Delta \Phi_0^{\#} + RT}{RT^2}.$$

Из последиего выражения по экспериментальным данным константы скорости можио вычислить свободиую энергию активации, а затем по (27) и трансмиссиоииый коэффициент $\varkappa$.

§ 10. Расчет стерического коэффициента

Уравнеиие константы скорости (II, 13), общее для реакций различных порядков, может быть применимо и к бимолекулярным реакциям. Констаита равновесия $K^{\#}$, входящая в это уравнение, может быть выражеиа через статистические суммы

$$k_1 = \frac{kT}{h} \frac{Z^{\#}}{Z_A Z_B}.$$

В свою очередь, статистическую сумму, как указывалось выше, можно представить в виде произведения сомножителей, каждое из которых показывает величину эиергии, приходящейся иа поступательное, вращательное, колебательное и другие виды движения

$$Z = Z_{tr} Z_v Z_{rot} Z_{el} = Z_{tr} Z_v Z_{rot} Z'_{el} e^{-\frac{E'_0}{RT}},$$

здесь Z_{tr} — статистическая сумма поступательного движения, Z_v, Z_{rot} и Z_{el} — то же соответственно для колебательиого, вращательного и электронного движений, E'_0 — низший уровеиь для электронов невозбуждениой молекулы. При $T = 0°$ К в молекуле отсутствуют поступательиое, вращательиое и колебательиые движеиия, и E'_0 можио рассматривать как значеиие потеициальной энергии при абсолютном нуле.

Каждую из статистических сумм, входящих в коистаиту равиовесия $K^{\#}$ — уравнение (II,13), — можно разложить на сомножители $Z_{tr} Z_v Z_{rot} Z'_{el} e^{-\frac{E_0'}{RT}}$. Если из статистических сумм вы-

нести сомножители, содержащие энергии при абсолютном нуле E_0', то константа равновесия может быть записана в виде

$$K^{\#} = \frac{Z^{\#}}{Z_1 Z_2}, \tag{28}$$

где $Z^{\#}$, Z_1, Z_2 — статистические суммы переходного состояния и реагирующих молекул, причем за начало отсчета энергии при вычислении статистических сумм принимаются в каждом случае нулевые энергетические уровни соответствующих веществ (это происходит потому, что все члены с энергиями веществ на нулевом энергетическом уровне вынесены из статистических сумм); $E_0^{\#}$, E_{01}, E_{02} — энергия комплекса и реагирующих молекул при абсолютном нуле.

Разность между энергиями комплекса и реагирующих веществ равна энергии активации

$$E_0 = E_0^{\#} - E_{01} - E_{02}.$$

Величина энергии при абсолютном нуле E_0, которую должны получить исходные вещества, чтобы перейти в активированное состояние и прореагировать, называется *энергией активации*.

Подстановка (28) в (II, 13) дает

$$k_1 = \varkappa \frac{kT}{h} K^{\#} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \tag{29}$$

Применим уравнение (29) к простейшей бимолекулярной реакции — взаимодействию двух атомов. Переходное состояние в данной реакции состоит из двух атомов и имеет линейную конфигурацию. Такой комплекс будет иметь $3m - 6 = 0$ степеней свободы колебательного движения. Одна степень свободы колебательного движения затрачена на степень свободы поступательного движения вдоль пути реакции. Кроме того, комплекс будет иметь 3 обычных степени свободы поступательного и 2 степени свободы вращательного движения.

Статистическая сумма комплекса $Z^{\#}$ равна

$$Z^{\#} = Z_{tr}^{\#} Z_{rot}^{\#}.$$

Согласно уравнениям (24) и (26),

$$Z_{rot}^{\#} = f_{rot}^2 = \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2},$$

$$Z_{tr}^{\#} = f_{tr}^3 = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3}.$$

Масса переходного комплекса при реакции

$$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$$

равна сумме масс атомов A и B

$$m^* = m_A + m_B,$$

приведенная масса комплекса

$$\mu=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}.$$

Радиус комплекса приближенно равен сумме радиусов атомов

$$r_{12}=r_A+r_B,\quad I^*=\mu r_{12}^2=r_{12}^2\frac{m_A m_B}{m_A+m_B},$$

отсюда

$$Z^{\#}=\frac{\left[2\pi(m_A+m_B)kT\right]^{3/2}8\pi^2kTr_{12}^2m_A m_B}{h^3h^2(m_A+m_B)}.$$

Атомы A и B обладают только поступательным движением. Для них статистические суммы соответственно равны

$$Z_A=\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3},\quad Z_B=\frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}.$$

Константа равновесия комплекса в уравнении (29) будет

$$K^{\#}=\frac{Z^{\#}}{Z_A Z_B}=\frac{\left[2\pi(m_A+m_B)kT\right]^{3/2}8\pi^2kTr_{12}^2m_A m_B h^3h^3}{h^3h^2(2\pi m_A kT)^{3/2}(2\pi m_B kT)^{3/2}(m_A+m_B)}=$$

$$=2r_{12}^2h\left(\frac{2\pi}{\mu kT}\right)^{1/2}=\frac{f_{rot}^{*2}}{f_{tr(\mu)}^3},$$

где $f_{tr(\mu)}=\frac{(2\pi\mu kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$.

Приняв трансмиссионный коэффициент равным единице и подставив значение константы равновесия $K^{\#}$, для константы скорости получим

$$k_1=2r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}e^{-\frac{E_0}{RT}}=be^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad (30)$$

С другой стороны, пренебрегая различием в массе комплекса и исходных молекул, т. е. полагая $f_{tr}^*\approx f_{tr(A)}\approx f_{tr(B)}$, получим приближенное соотношение

$$K^{\#}=\frac{f_{tr}^{*3}\cdot f_{rot}^{*2}}{f_{tr(A)}^3\cdot f_{tr(B)}^3}\approx\frac{f_{rot}^2}{f_{tr}^3}.$$

Сопоставление формул (30) и (II, 12) показывает, что в случае простейших бимолекулярных реакций теория переходного состояния приводит к тем же результатам, что и теория бинарных столкновений. Для подобных реакций стерический фактор P равен единице, а константа скорости реакции равна

$$k_1=\frac{kT}{h}K^{\#}.$$

Если атом реагирует с молекулой в реакции

$$A + BC \rightarrow A \ldots B \ldots C \rightarrow AB + C,$$

как, например, в реакции $H_2 + Br$, то переходное состояние будет состоять из трех атомов и иметь линейную конфигурацию как наиболее выгодную в энергетическом отношении.

При нелинейном сближении атомов приближающийся атом A будет испытывать отталкивание суммарного электронного облака молекулы BC, при линейном в основном только атома B. Такой комплекс обладает 3 степенями поступательного движения, 2 вращательного и $3m - 6 = 3$ колебательного. Одна степень свободы колебательного движения затрачена на степень свободы поступательного движения вдоль пути реакции. Для комплекса из трех атомов

$$Z^{\#} = Z^{\#}_{tr} Z^{\#}_{rot} Z^{\#}_{v} = f^3_{tr} f^2_{rot} f^3_{v}.$$

Молекула BC имеет 3 поступательных, 2 вращательных и 1 колебательную степень свободы, для нее

$$Z_{BC} = f^3_{tr} f^2_{rot} f_v,$$

для атома

$$Z_A = f^3_{tr},$$

откуда, приняв $f^*_v \approx f_{v\,(BC)}$, $f^*_{tr} \approx f_{tr\,(BC)} \approx f_{tr\,(A)}$,

$$K^{\#} = \frac{Z^{\#}}{Z_A Z_{BC}} \approx \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^2 \frac{f^{*2}_{rot}}{f^3_{tr(\mu)}}.$$

Если значение $K^{\#}$ подставить в уравнение (29), положить $\varkappa = 1$ и учесть, что

$$\frac{f^{*2}_{rot}}{f^3_{tr\,(\mu)}} \approx 2r^2_{12}\, h \left(\frac{2\pi}{\mu k T}\right)^{1/2},$$

где μ — приведенная масса, r_{12} — радиус комплекса, то для константы скорости реакции получим

$$k_1 = 2r^2_{12} \left(\frac{2\pi k T}{\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}.$$

По теории бинарных соударений в общем случае

$$k_1 = P 2r^2_{12} \left(\frac{2\pi k T}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

где P — стерический фактор. Сопоставление этих выражений показывает, что величина P в уравнении (II, 11) для реакции атома с молекулой равна

$$P \approx \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^2.$$

Рассуждая подобным же образом, можно найти выражение для стерического фактора в более сложных реакциях. Так, например, если реагируют две нелинейных сложных молекулы A и B, содержащие соответственно n_A и n_B атомов (n_A и $n_B > 2$), то комплекс будет содержать $n_A + n_B$ атомов и будет иметь нелинейную конфигурацию

$$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow \text{Продукт реакции.}$$

В такой реакции

$$Z_A = f_{tr}^3 f_{rot}^3 f_v^{3n_A - 6}, \quad Z_B = f_{tr}^3 f_{rot}^3 f_v^{3n_B - 6},$$

$$Z^{\#} = f_{tr}^3 f_{rot}^3 f_v^{3(n_A + n_B) - 7}.$$

Полагая, что $f_v^* \approx f_{v(A)} \approx f_{v(B)}, \quad f_{tr}^* \approx f_{tr(\mu)} \approx f_{tr(A)} \approx f_{tr(B)},$

$$f_{rot}^* \approx f_{rot(A)} \approx f_{rot(B)},$$

$$K^{\#} = \frac{Z^{\#}}{Z_A Z_B} \approx \frac{f_{rot}^2}{f_{tr}^3} \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^5,$$

откуда

$$k_1 = 2r_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_0}{RT}} \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^5, \quad P \approx \left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^5.$$

Таким образом, стерический фактор связан с наличием колебательных и вращательных степеней свободы. Величина константы скорости, вычисленная по теории переходного состояния, отличается от константы скорости, рассчитанной по теории бинарных соударений (II,10), на величину $\left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^l$, где l для реакций различной степени сложности принимает значение $l = 0$, 1, 2, 3, 4, 5.

Найдем порядок величины $\frac{f_v}{f_{rot}}$

$$\frac{f_v}{f_{rot}} = \frac{h}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)(8\pi I^2 kT)^{1/2}}.$$

При обычных температурах $h\nu \gg kT$ и f_v по порядку величины близко к единице. Если атомы непрочно связаны друг с другом, то колебательные частоты низки, и тогда даже при невысоких температурах $h\nu \ll kT$ и $f_v > 1$.

Сумма состояний для вращательного движения f_{rot} имеет порядок от 10 до 100 (тем больше, чем больше молекула). Следовательно, $\frac{f_v}{f_{rot}} \approx 10^{-1} \div 10^{-2}$. Предэкспоненциальный множитель P меняется от 10^{-1} до 10^{-2} для реакций между простыми молекулами и от 10^{-5} до 10^{-10} — для реакций со сложными молекулами. Если в реакции образуется линейный комплекс, то скорость реакции должна быть в $\frac{f_v}{f_{rot}}$ раз меньше, чем в случае нелинейного комплекса. В § 9 было показано, что

$$P = e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}.$$

Как указывалось ранее, во многих реакциях активированное состояние близко к конечному. Это значит, что изменение энтро-

Таблица 4

Тип реагирующих веществ	P	Порядок величины P	Пример реакции	Определено экспериментально	
				P	$e^{\frac{\Delta S}{R}}$
Два атома	1	1	Рекомбинация атомов	—	—
Атом и двухатомная молекула			Цепные реакции	—	—
а) нелинейный комплекс	$\frac{f_v}{f_{rot}}$	10^{-1}—-10^{-2}	$H_2 + O$	$7 \cdot 10^{-2}$	—
б) линейный комплекс	$\left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^2$		$H + C_2H_4$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	—
Атом и многоатомная молекула			$H + C_2H_6$	$0{,}5 \cdot 10^{-2}$	—
Две двухатомных молекулы					
а) нелинейный комплекс	$\left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^3$		Диссоциация йодистого водорода	0,5	0,15
б) линейный комплекс	$\left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^4$	10^{-3}—-10^{-7}	—	—	—
Двухатомная и многоатомная молекулы			Хлорирование фенольных эфиров	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$
Две многоатомные молекулы	$\left(\frac{f_v}{f_{rot}}\right)^5$	10^{-5}—-10^{-10}	Диметил-анилин + йодистый метил	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	$0{,}9 \cdot 10^{-8}$

пии в процессе активации $\Delta S^{\#}$ не должно сильно отличаться от изменения энтропии реакции ΔS, т. е. что

$$\Delta S^{\#} \approx \Delta S.$$

В табл. 4 приведены значения величины стерического фактора для реакций различного типа, а также примеры реакций, для которых P и $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ определены экспериментально. Из табл. 4 видно, что значения стерического фактора, вычисленные по теории абсолютных скоростей реакций, определенные экспериментально и вычисленные из изменения энтропии в реакции, по порядку величины, показывают удовлетворительное совпадение. В реакциях со сложными молекулами скорости малы вследствие малости величины стерического фактора. В реакциях с простыми молекулами при повышенных температурах $h\nu \ll kT$ и $\frac{f_v}{rot} \approx 1$. Поэтому для таких реакций теория бинарных соударений дает правильные результаты.

При образовании переходного состояния энтропия его может быть больше или меньше суммы энтропий молекул исходных веществ. В соответствии с этим предэкспоненциальный множитель $P = e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}}$ в уравнении константы скорости реакций может быть как больше, так и меньше единицы. Несовпадение рассчитанных по теории бинарных соударений и измеренных экспериментально значений констант скорости теория переходного состояния объясняет необходимостью учитывать влияние изменения энтропии в процессе активации. С учетом энтропии активации может быть рассчитана абсолютная не содержащая никаких эмпирических поправок константа скорости реакции. Подобные расчеты носят название *расчетов абсолютных скоростей реакций*.

§ 11. Расчет энергии активации

Чтобы рассчитать энергию активации, необходимо знать изменение потенциальной энергии переходного состояния при изменении расстояния между атомами. В двухатомной молекуле изменение энергии с расстоянием между атомами представлено на рис. 10. По оси ординат отложена энергия, по оси абсцисс расстояние между атомами. E_0 соответствует энергии молекулы в устойчивом невозбужденном состоянии, r_0 — расстоянию между атомами в такой молекуле, а D — энергия диссоциации, соответствующая удалению атомов друг от друга на бесконечное расстояние. Изменение энергии с изменением расстояния между атомами дается формулой Морзе

$$E = E_0 + D\left[1 - e^{a(r - r_0)}\right]^2,$$

где

$$a = \omega_0 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{2D}},$$

ω_0 — основная частота колебаний, μ — приведенная масса. Величины D, ω_0 и μ могут быть определены из спектральных данных. В простейшей реакции

$$H_2 + Br \rightarrow HBr + H$$

переходное состояние включает три атома и энергия является функцией трех расстояний

r_1 H r_2
H .... Br
r_3

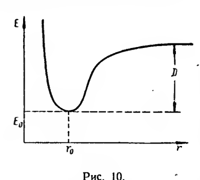


Рис. 10.

Для изображения зависимости энергии от конфигурации комплекса необходима трехмерная поверхность в четырехмерном пространстве (E, r_1, r_2, r_3).

Можно, однако, показать, что наименьшая энергия будет в случае линейного расположения атомов, т. е. когда $r_3 = r_1 + r_2$. Для линейного трехатомного комплекса энергия является функцией двух расстояний, и для нахождения минимального энергетического барьера необходимо построить поверхность потенциальной энергии в трехмерном пространстве, так как независимо могут меняться и r_1 и r_2, т. е. расстояния между атомами в молекуле H_2 и в молекуле HBr.

На рис. 11 дана зависимость расстояния между атомами в молекулах H_2 и HBr от величины энергии связей в этих молекулах. Отрезки l_{X_1} и l_{X_2} соответствуют расстоянию между атомами водорода и брома в переходном состоянии H ... H ... Br

$$\underset{\leftarrow l_{X_1} \rightarrow \leftarrow l_{X_2} \rightarrow}{H \ldots H \ldots Br.}$$

Кривая показывает, как меняется энергия в процессе реакции по мере изменения расстояния между атомами в молекулах реагирующего и образующегося веществ. Эта кривая, энергетически описывающая весь путь реакции, называется *координатой реакции*.

Во многих случаях, связанных с коренным изменением электронной структуры (реакции с образованием ионов и изменением валентности вещества, например переход двухвалентного углерода в четырехвалентный, и т. п), энергию и конфигурацию переходного состояния можно вычислить, исходя из энергии связей реагирующих веществ. Если бы не было никакого взаимодействия между реагирующими веществами, то изменение потенциальной энергии для одного из веществ (например, для водорода) изображалось бы кривой *1* (рис. 11), а изменение потенциальной энергии другого вещества (бромистого водорода) — кривой *2*. В этом случае энергии актива-

ции реакций образования и разложения бромистого водорода равнялись бы E_1 и E_2. Взаимодействие между молекулами и связанное с ним ослабление межатомных связей в молекулах приводит к снижению энергетического барьера до величины q_1. Разность $E_1 - q_1$ называется *энергией возмущения.*

В реакциях, связанных с коренной перестройкой электронной структуры, энергия возмущения h мала по сравнению с энергией активации q_1, поэтому приближенно можно положить

$$q_1 \approx E_1.$$

Таким образом, в подобных реакциях энергию активации, а значит и константу скорости реакции можно вычислить по энергии связи в реагирующих молекулах. При расчетах следует учесть, что экспериментально измеряется теплота активации, тогда как скорость реакции связана с изменением свободной энергии активации. Если не учитывать энергию возмущения, то можно рассчитать E_1, меняя r_1 в пределах 0,5—4 Å при постоянном r_2, и наоборот, и построить поверхность потенциальной энергии.

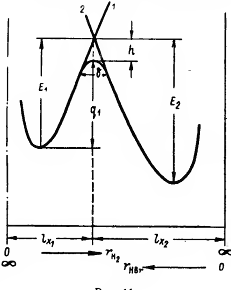


Рис. 11.

Потенциальная энергия, а следовательно, и энергетический барьер активации являются функцией расстояния между атомами. На рис. 12 изображен энергетический путь реакции как функция расстояния между атомами при взаимодействии молекулы водорода с атомом брома. Показана проекция поверхности потенциальной энергии системы из трех атомов. (Величины энергии для простоты изображения поставлены произвольно.)

Сверху на рисунке приведено изменение потенциальной энергии при изменении расстояния между атомами в молекуле водорода (атом брома находится на бесконечно большом удалении). Справа — то же для молекулы бромистого водорода. Точка P отвечает переходному состоянию. Пунктиром показан энергетически наиболее выгодный путь реакции (атомы сближаются по прямой, соединяющей их центры). Этот путь отвечает постепенному поднятию из энергетической „долины" (в области 10 *ккал*) молекулы H_2 на относительно плоскую площадку в области точки P (энергия активации) и спуску в другую „долину" в области 10 *ккал* HBr. По бокам от этого пути расположены сравнительно высокие энергетические „холмы". Отклонение от наивыгоднейшего пути — движения по „лощине" — описывается колебаниями, являющимися аналогами деформационных колебаний в молекуле.

Бесконечно большими практически являются расстояния свыше 4 Å. Однако пренебрегать энергией возмущения можно только в редких случаях. Поэтому для построения поверхности потенциальной энергии необходимо учесть взаимное влияние всех атомов. Для построения поверхности потенциальной энергии даже для реакции молекула — атом не существует точных методов расчета. Применяется полуэмпирический метод расчета, принцип которого сводится к следующему.

В реакции

$$XY + Z \rightarrow XZ + Y,$$

где X, Y, Z — атомы, переходное состояние можно рассматривать как конфигурацию атомов, включающую одновременно молекулы XY, XZ, YZ. Для каждой двухатомной молекулы энергию связи можно представить как сумму кулоновской и обменной части энергии связи, например для молекулы XY

$$E_{XY} = A + \alpha,$$

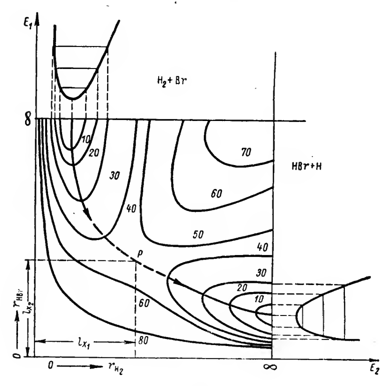


Рис. 12.

где A — так называемый кулоновский интеграл, равный энергии электростатического взаимодействия ядер и электронов в изолированной молекуле XY; α — обменный интеграл, характеризующий специфику взаимодействия атомов. Аналогично для молекул XZ и YZ

$$E_{XZ} = B + \beta, \quad E_{YZ} = C + \gamma.$$

Согласно квантово-механическим представлениям энергия переходного состояния из трех атомов равна

$$E = A + B + C - \left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

Для расчета энергии как функции расстояний между атомами условно принимается, что кулоновская составляющая представляет определенную часть полной энергии, т. е.

$$\frac{A}{A+\alpha}=\frac{B}{B+\beta}=\frac{C}{C+\gamma}\approx 0{,}1-0{,}15.$$

Приняв это предположение, можно, вычислив по формуле Морзе E_{XY}, E_{XZ} и E_{YZ} в функции от расстояний между X — Y, X — Z и Y — Z, соответственно, рассчитать по уравнению (31) E как функцию r_1 и r_2 (для линейного комплекса $r_3 = r_1 + r_2$). Затем, построив поверхность потенциальной энергии E в зависимости от r_1 и r_2 (см. рис. 12), можно определить по проекции седловины величину энергии активации.

Если реагируют две двухатомные молекулы

$$WX + YZ \rightarrow WY + XZ,$$

то энергия комплекса будет функцией шести расстояний. Схематически реакцию можно представить следующим образом:

```
W—X      W.......X      W      X
    →    ⁞  ⋰ ⋱  ⁞  →   |      | .
Y—Z      Y.......Z      Y      Z
```

Переходное состояние можно рассматривать как комплекс из шести молекул WX, YZ, WZ, XY, WY и XZ. Поэтому пространство конфигураций (расстояний между атомами) необходимо заменить пространством связей.

В начале реакции существуют связи в молекулах WX и YZ. Суммарная энергия этих связей равна

$$a = a_1 + a_2,$$

где a_1 и a_2 — энергии связей в молекулах WX и YZ. В конце реакции суммарная энергия связей в молекулах WY и XZ равна

$$c = c_1 + c_2,$$

где c_1 и c_2 связи в молекулах WY и XZ. В переходном состоянии необходимо учесть наличие связей в молекулах WZ и XY

$$b = b_1 + b_2.$$

По мере образования и распада переходного состояния энергия от максимального значения a переходит к максимальному значению c. Величины a и c для различных расстояний между атомами можно вычислить по формуле Морзе. Затем для различных a и c так подбирают b, чтобы энергия системы была наименьшей. После этого строят поверхность потенциальной энергии E в функции от a и c и находят энергию активации.

Для реакций, в которых число участвующих атомов больше четырех, методы расчета значительно усложняются. Погрешность же расчетов, связанная с приближенностью и неточностью исходных предпосылок, настолько велика, что даже для самых простых реакций проблема теоретического расчета энергии активации по существу не может считаться решенной. Очевидно, что для расчета энергии активации необходимы принципиально иные пути.

ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.

С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.

С. Г. Глесстон. Теоретическая химия. М., ИЛ, 1948.

Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика, гл. XII. М., ИЛ, 1949.

Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.

ГЛАВА III

КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

§ 12. Изменение порядка газовых реакций в зависимости от давления

Химическое превращение может происходить непосредственно в момент столкновения или после того, как столкнувшиеся молекулы разойдутся. Продолжительность столкновения составляет 10^{-11}—10^{-13} *сек*, время жизни возбужденной молекулы порядка 10^{-8} *сек*, а промежуток между двумя соударениями при нормальных условиях равен в среднем 10^{-10} *сек*. В зависимости от того, какое время требуется для осуществления химического превращения, скорость реакции может зависеть или не зависеть от скорости дезактивации.

Скорость дезактивации молекул связана с концентрацией их, т. е. с давлением. Поэтому порядок газовых реакций, в которых играют роль процессы дезактивации, может меняться с давлением.

Найдем зависимость порядка реакции от давления. Возможность течения реакции связана с наличием процессов активации, дезактивации и химического превращения. Процесс активации осуществляется путем бинарных соударений неактивных молекул. Обозначим скорость процесса активации через

$$v_1 = k_1 C^2,$$

где k_1 — константа скорости процесса активации (величина, экспериментально неопределимая, так как процесс активации невозможно изолировать от процессов химического превращения и дезактивации), C — концентрация неактивных молекул с очень большой степенью точности, равная общей концентрации газа, так как доля активных молекул ничтожно мала.

Активированная молекула может прекратить существование или путем дезактивации (посредством передачи избытка энергии при столкновении с нормальной молекулой), или же за счет химического превращения. Обозначим через C_a концентрацию активированных молекул, v_3 и k_3 — скорость и константу ско-

рости процесса химического превращения, v_2 и k_2 — скорость и константу скорости процесса дезактивации.

Величины k_2 и k_3 экспериментально неопределимы по той же причине, которая была указана для k_1. Скорости процессов дезактивации и химических превращений соответственно будут

$$v_2 = k_2 C C_a, \quad v_3 = k_3 C_a.$$

Для стационарного процесса

$$v_1 = v_2 + v_3.$$

Если условие стационарности процесса не выполняется, то реакция или же быстро прекратится, не дойдя до конца при $v_1 < v_2 + v_3$, или же пойдет по цепному механизму за счет непрерывного роста числа активных частиц при $v_1 > v_2 + v_3$ и сможет перейти во взрыв.

Подставив в уравнение стационарности процесса выражения для скоростей реакции, получим

$$k_1 C^2 = k_2 C C_a + k_3 C_a,$$

откуда

$$v_3 = k_3 C_a = \frac{k_1 C^2 k_3 C_a}{k_2 C C_a + k_3 C_a} = \frac{k_1 C^2}{1 + \frac{k_2}{k_3} C}. \tag{32}$$

Рассмотрим два крайних случая.

1. Константа скорости химического превращения значительно больше константы скорости процесса дезактивации

$$\frac{k_2}{k_3} \ll 1.$$

В этом случае в уравнении стационарности можно пренебречь скоростью процесса дезактивации по сравнению со скоростями химического превращения и активации. Тогда реакция протекает по второму порядку независимо от давления.

$$v_3 = k_3 C_a = k_1 C^2. \tag{33}$$

Физический смысл неравенства $k_2 \ll k_3$ состоит в том, что время существования активированных молекул от момента активации до момента химического превращения ничтожно мало по сравнению со временем, протекающим между соударениями, и потому практически они не успевают дезактивироваться. Это наблюдается у несложных молекул, состоящих из небольшого числа атомов. Для разрыва связи при реакции не требуется перераспределения энергии по связям молекулы. В данном случае нет необходимости учитывать внутреннюю энергию и расчет константы скорости можно вести по формуле (II, 10).

Реакции, в которых одновременно реагируют обе сталкивающиеся молекулы, относятся к бимолекулярным реакциям. Отличительным признаком бимолекулярных реакций является неза-

висимость порядка реакции от давления. Самым медленным процессом у бимолекулярных реакций является процесс активации. Этот процесс протекает по второму порядку ($v_1 = k_1C^2$) и определяет собой скорость реакции в целом.

2. Константа скорости процесса дезактивации во много раз больше константы скорости химического превращения

$$\frac{k_2}{k_3} \gg 1.$$

Для достаточно больших давлений (не очень малое C) в уравнении (32)

$$\frac{k_2}{k_3} C \gg 1,$$

следовательно,

$$v_3 = k_3C_a = \frac{k_1k_3}{k_2} C = kC,$$

где k — экспериментальная константа скорости. Таким образом, подобные реакции протекают при высоких давлениях по первому порядку. В этом случае самым медленным процессом, определяющим скорость реакции, будет являться процесс самого химического превращения. Он протекает по первому порядку ($v_3 = k_3C_a$), и от него зависит порядок реакции.

Количество активирующихся в единицу времени молекул во много раз превышает количество молекул, которые претерпевают химическое превращение, но подавляющее большинство их дезактивируется, не успев прореагировать. Это возможно тогда, когда время жизни активированных молекул велико, и для реакции необходимо перераспределение энергии по связям внутри активированных молекул. Перераспределение происходит после активирующего столкновения. Подобные реакции наблюдаются у молекул сложного строения, состоящих из большого числа атомов.

Перераспределение энергии внутри молекулы по связям необходимо для того, чтобы энергия сконцентрировалась именно на реакционно-чувствительной связи. Этот процесс миграции энергии зависит от времени. Химическое превращение происходит здесь спустя некоторое время после активирующего столкновения тогда, когда активированная частица существует уже сама по себе, реагирует одна. Поэтому такие реакции являются мономолекулярными.

Таким образом, мономолекулярные и бимолекулярные реакции различаются не только по химизму, но и по соотношению скоростей процессов дезактивации и химического превращения. В случае мономолекулярных реакций сложные молекулы испытывают химическое превращение в течение некоторого времени уже после активирующего столкновения. В случае бимолекулярных реакций химическое превращение молекулы испыты-

вают практически в самый момент активирующего столкновения. Однако экспериментальным путем изучить раздельно процессы дезактивации и химического превращения, изолировать их друг от друга невозможно. Поэтому невозможно экспериментально определить соотношение констант k_2 и k_3 и, таким образом, различить моно- и бимолекулярные реакции.

Практически отличить мономолекулярные реакции от бимолекулярных можно по изменению порядка реакции в зависимости от давления. Бимолекулярные реакции, как уже указывалось выше, протекают только по второму порядку. Для них уравнение (32) превращается в (33); кажущимся исключением является псевдомономолекулярные реакции.

Если при протекании мономолекулярной реакции давление, а следовательно, и концентрация C очень малы, то из (32) следует, что в этом случае

$$v_3 = k_3 C_a = k_1 C^2.$$

При низких давлениях вероятность дезактивации мала, и определяющим скорость реакции процессом (определяющей стадией) является процесс активации. Если давление достаточно велико, то мономолекулярная реакция протекает по первому порядку. При промежуточных давлениях порядок мономолекулярной реакции меняется в пределах от двух до единицы.

§ 13. Бимолекулярные газовые реакции

Бимолекулярный механизм реакции может быть представлен следующей схемой. При некоторых столкновениях двух нормальных молекул (при активирующих столкновениях) кинетическая энергия составляющей относительного движения по линии центров может превысить энергию связи в молекулах, что приведет к немедленному распаду обеих молекул или же только одной из них. Бимолекулярные реакции имеют ряд общих свойств:

а) реагируют простые молекулы с небольшим числом связей;

б) реакция протекает практически в самый момент соударения; активация и химическое превращение практически совпадают во времени, вследствие чего скорость процесса дезактивации настолько мала, что ею можно пренебречь;

в) процессом, определяющим скорость реакции, является процесс активации; константу скорости реакции можно вычислить без учета внутренней энергии по уравнению (II, 10);

г) бимолекулярные реакции протекают по второму порядку, независимо от давления.

Бимолекулярные реакции можно подразделить на две группы:

1) реакция присоединения $A + B \rightarrow X$,

2) реакция обмена $A + B \rightarrow X + Y$.

Эти две группы могут быть подразделены на три различных типа реакций:

а) реакции присоединения, в которых А и В атомы (реакции рекомбинации атомов в молекулу),

б) реакции обмена, в которых одно из реагирующих веществ атом,

в) реакции присоединения и обмена, в которых участвуют только молекулы.

Теория бинарных соударений, как правило, рассматривает только последний тип реакций.

Реакция обмена с участием атомов протекает по цепному механизму. Реакции рекомбинации атомов протекают со скоростями, во много раз меньшими, чем это требуется теорией бинарных соударений. К реакциям рекомбинации относятся такие реакции, как

$$H + H \rightarrow H_2, \quad Br + Br \rightarrow Br_2 \text{ и т. п.}$$

Скорость этих реакций настолько мала, что не всегда может быть измерена. Объясняется это тем, что хотя процесс и не нуждается в энергии активации ($\varepsilon_* = 0$), но образующиеся молекулы обладают огромным запасом энергии — больше энергии диссоциации молекулы на атомы. Благодаря этому продолжительность жизни образовавшихся молекул ничтожно мала, порядка продолжительности самого столкновения $10^{-11} \div 10^{-13}$ *сек*, и значительная часть этих молекул распадается снова на атомы.

При образовании молекулы из двух атомов энергия ее атомов равна сумме теплоты реакции при абсолютном нуле и кинетической энергии обоих атомов относительно центра тяжести. Если эта энергия находится в молекуле в виде колебательной энергии, то ее достаточно для разрыва связи между атомами, т. е. для диссоциации молекулы. Чтобы молекула не диссоциировала, ей необходимо освободиться от избытка энергии путем соударения. Поэтому увеличению скорости реакции рекомбинации благоприятствуют столкновения молекулы с другими, невозбужденными молекулами, или же со стенками сосуда.

Следовательно, реакции рекомбинации могут протекать только как следствие удара трех тел

$$2A + X \rightarrow A_2 + X,$$

где X — частица стенки сосуда или инертная молекула. Если X — молекула, то реакция проходит через тройное соударение, если X — частица стенки сосуда, то реакция протекает как гетерогенная — на поверхности раздела фаз. При увеличении числа тройных соударений повышение давления обычно благоприятствует реакции рекомбинации. Иногда отвод избыточной энергии осуществляется в виде излучения, как, например, при реакции рекомбинации азота:

$$2N + N_2 \rightarrow 2N_2 + h\nu.$$

Приведем примеры бимолекулярных реакций.

1. Разложение йодистого водорода

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2,$$

энергия активации E в расчете на обе молекулы равна 44 000 *кал/моль*.

2. Образование йодистого водорода

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ, \ E = 21\,000 \ \textit{кал/моль}.$$

3. Термическое разложение окиси хлора

$$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2, \ E = 21\,000 \ \textit{кал/моль}$$

при $t = 60 \div 140°C$. При более высоких температурах разложение окиси хлора происходит со взрывом.

4. Термическое разложение двуокиси азота

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2, \ E = 33\,000 \ \textit{кал/моль}.$$

5. Термическое разложение уксусного альдегида

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO, \ E = 45\,000 \ \textit{кал/моль}.$$

§ 14. Мономолекулярные газовые реакции

Мономолекулярный механизм реакции может быть представлен следующей схемой. При активирующем столкновении двух нормальных молекул образуется молекула с повышенной энергией. Естественно, что при таком столкновении энергия другой молекулы уменьшается. Эта молекула спустя некоторое время после столкновения претерпевает самопроизвольное превращение. Кинетическая энергия относительного движения молекул переходит при столкновении в колебательную энергию атомов по связям.

Во время существования активированной молекулы энергия внутренних колебаний перераспределяется по связям, и когда энергия колебаний определенной реакционно-чувствительной связи (или связей) превысит критическое значение, произойдет разрыв связи и превращение молекулы. Скорость мономолекулярных реакций зависит от внутренней энергии молекулы. Следовательно, рассчитывать константу скорости по формуле (II, 10) в этом случае уже нельзя. Необходимо учесть энергию внутренних колебаний молекулы.

Число осцилляторов в молекуле определяет собой число возбуждаемых реакционно-чувствительных (подлежащих разрыву) связей. В молекуле из m атомов, не имеющей двойных и тройных связей, общее число связей равно $m - 1$, а число степеней свободы колебательного движения (максимальное возможное число осцилляторов) $3m - 6$, $3m - 5$ соответственно для нелинейных и линейных молекул. Если m велико, то на одну связь приходится

$$\frac{3m-6}{m-1} \approx 3$$

степени свободы колебательного движения. В молекуле, состоящей из двух атомов, одной связи отвечает одна степень свободы колебательного движения. Наличие в молекуле двойных и тройных связей уменьшает число осцилляторов, приходящихся на одну одинарную связь.

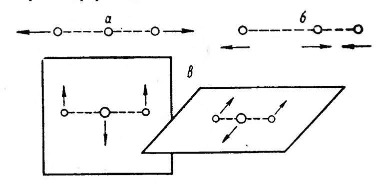


Рис. 13.

Таким образом, число степеней свободы колебательного движения, приходящихся на одну связь (в одинарной, двойной или тройной связи), меняется в пределах от единицы (для простых молекул) до трех (у сложных молекул). Так, например, линейная трехатомная молекула имеет четыре колебательных степени свободы: симметричное валентное колебание (рис. 13, *а*), антисимметричное валентное колебание (рис. 13, *б*) и два деформационных колебания в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 13, *в*). Все другие деформационные колебания могут быть представлены как сумма двух деформационных колебаний, изображенных на рис. 13, *в*.

Существование активированной молекулы может быть прервано или путем дезактивации при столкновении с обычной молекулой или путем ее распада.

Найдем выражение для константы скорости мономолекулярных реакций. Обозначим через ν — число молекул A в единице объема; λ_1 — долю инертных молекул A, превращающихся в единицу времени в единице объема в активированные молекулы A′ по схеме: A→A′→продукты реакции (вследствие того, что активация осуществляется путем бинарных соударений, λ_1 пропорциональна концентрации); λ_{-1} — долю активированных молекул, дезактивирующихся в единицу времени в единице объема при столкновении с другими (обычными) молекулами; λ_0 — долю активированных молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Тогда число образовавшихся в единицу времени в единице объема активированных молекул A′ равно $\nu' = \nu\lambda_1$. Число дезактивированных молекул A′ равно $\nu\lambda_1\lambda_{-1}$ и число прореагировавших — $\nu\lambda_1\lambda_0$. Скорость реакции

$$-\frac{d\nu}{dt} = \nu\lambda_1\lambda_0.$$

Согласно условию стационарности процесса,

$$\nu\lambda_1 = \nu\lambda_1\lambda_{-1} + \nu\lambda_1\lambda_0$$

и

$$\lambda_{-1} + \lambda_0 = 1.$$

С учетом этого обстоятельства

$$-\frac{d\nu}{dt} = \nu\lambda_1\frac{\lambda_0}{1} = \nu\lambda_1\frac{\lambda_0}{\lambda_{-1} + \lambda_0}.$$

Молекулярная константа, характеризующая прочность реакционно-чувствительных связей λ_0, не зависит от концентрации, тогда как λ_1 и λ_{-1} пропорциональны давлению. Последнее связано с тем, что как активация, так и дезактивация осуществляются путем бинарных соударений. Величины λ_1 и λ_{-1} представляют собой число столкновений 1 молекулы (соответственно обычной или активной) со всеми остальными в единице объема в 1 *сек*.

Убедимся, что полученное для скорости реакции выражение отвечает свойствам мономолекулярных реакций. При высоких давлениях процесс дезактивации намного вероятнее процесса самопроизвольного разложения и $\lambda_{-1} \gg \lambda_0$. В этом случае

$$-\frac{d\nu}{dt} = \lambda_1\frac{\lambda_0}{\lambda_{-1}}\nu,$$

и реакция протекает по первому порядку; экспериментальная константа скорости мономолекулярной реакции

$$k_1 = \lambda_0\frac{\lambda_1}{\lambda_{-1}}. \qquad (34)$$

При достаточно малых давлениях вероятность дезактивации за счет столкновений мала и $\lambda_0 \gg \lambda_{-1}$. Тогда

$$-\frac{d\nu}{dt} = \lambda_1\nu.$$

Величина λ_1 пропорциональна концентрации, следовательно, реакция пойдет по второму порядку.

Таким образом, при высоких давлениях процесс дезактивации преобладает над процессом самопроизвольного разложения, и реакция идет по первому порядку. При низких давлениях процесс самопроизвольного превращения преобладает над процессом дезактивации, и реакция протекает по второму по-

рядку. При промежуточных давлениях порядок реакции лежит между первым и вторым.

Переход от первого порядка ко второму (или обратно) осуществляется в случаях, когда

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_{-1}} \approx 1.$$

При высоких давлениях, когда мономолекулярная реакция протекает по первому порядку, процесс разложения не нарушает заметно концентрации активированных молекул. Скорость этого процесса мала по сравнению со скоростью процесса дезактивации.

Подавляющее большинство активирующихся частиц гибнет за счет дезактивации. Следовательно, можно считать, что скорость процесса дезактивации равна скорости активации

$$\nu'\lambda_{-1} = \nu\lambda_1.$$

Следовательно, число активированных частиц будет

$$\nu' = \nu\frac{\lambda_1}{\lambda_{-1}}.$$

Отсюда и из уравнения (34) имеем:

$$k_1 = \lambda_0\frac{\nu'}{\nu}. \quad (35)$$

Отношение $\frac{\nu'}{\nu}$ представляет собой долю активированных молекул от общего числа частиц.

Чтобы иметь возможность вычислить константу скорости мономолекулярной реакции, нужно знать, чему равна доля активированных молекул. Найти долю активированных частиц все равно, что найти вероятность для молекулы иметь энергию свыше некоторого значения. Эта вероятность (см. приложение 3) равна

$$p = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT}\right)^{S-1} e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}} \quad \text{или} \quad p = e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}\sum_{S=1}^{S-1}\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT}\right)^{S-1}.$$

Здесь S — число степеней свободы колебательного движения, ε_v^* — энергия активации (с учетом энергии внутренних колебаний атомов в молекуле). Будем учитывать только энергию внутренних колебаний, не принимая во внимание вращательной и поступательной энергии молекулы.

Пренебрежение поступательными и вращательными степенями свободы не внесет существенной ошибки в вычисление, так как мономолекулярный механизм характерен для сложных молекул с большим числом атомов. У таких молекул колебательная энергия атомов в молекуле во много раз больше, чем сумма поступательной и вращательной энергии молекулы.

Энергетический механиизм моиомолекуляриых реакций в первом приближении можно представить следующим образом. После активирующего столкиовеиия сумма виутреиией эиергии молекул и киието́ической энергии их отиосительиого движения переходит в энергию виутреииих колебаний одной из молекул и локализуется иа одиой или иескольких связях. Если при этом эиергия виутреииих колебаний превышает эиергию активации, то молекула распадается. Таким образом, в мономолекулярных реакциях решающую роль играют виутреииие степеии свободы.

Зиая вероятиость для молекулы иметь эиергию свыше ε_v^* или, что то же самое, долю молекул, которые обладают виутреиней эиергией свыше задаииого зиачеиия, можио вычислить коистаиту скорости моиомолекуляриой реакции. Доля молекул, обладающих повышеииой эиергией, есть не что иное, как доля активных молекул $\frac{\nu'}{\nu}$.

$$k_1 = \lambda_0 \frac{\nu'}{\nu} = \lambda_0 e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}} \sum_{s=1}^{S-1} \left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT}\right)^{S-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}. \qquad (36)$$

Или для реакций, в которых $\varepsilon_v^* \gg SkT$,

$$k_1 = \lambda_0 e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT}\right)^{S-1}. \qquad (37)$$

Для проверки допустимых исходиых предпосылок вывода сопоставим расчетиые величииы коистаит моиомолекуляриых реакций с эксперимеитальиыми даиными. В формулах (36) и (37) величииы k_1, λ_0 и ε_v^* могут быть вычислены из опыта, эиергия активации — по зависимости коистаиты скорости реакции от температуры, λ_0 — по давлеиию, при котором меняется порядок реакции. Зиая k_1, λ_0 и ε_v^*, по уравиеииям (36) или (37) можио рассчитать число осцилляторов.

Можио также рассчитать, при каком давлеиии должеи меняться порядок моиомолекуляриой реакции. Для этого из уравнения (37) найдем зависимость коистанты скорости от температуры

$$\ln k_1 = \ln \frac{\lambda_0}{(s-1)!} - \frac{\varepsilon_v^*}{kT} + (S-1) \ln \frac{\varepsilon_v^*}{kT},$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\varepsilon_v^* - (S-1) kT}{kT^2} \approx \frac{\varepsilon_v^*}{kT^2}. \qquad (38)$$

Формула (38) справедлива при тех же условиях, что и исходная (37). С помощью (38) по экспериментальиым значеииям коистаиты скорости реакции при разиых температурах можио вычислить величииу активации ε_v^*.

Долю распадающихся молекул λ_0 непосредственно экспериментальным путем измерить нельзя. Однако эту величину можно вычислить приближенно при таких давлениях, когда изменяется порядок реакции и $\lambda_0 \approx \lambda_{-1}$.
Долю дезактивизирующихся молекул можно вычислить по теории бинарных соударений.

В реакциях, подвергающихся экспериментальному изучению, энергия активации обычно велика — порядка десятков тысяч калорий на моль. Доля активированных молекул $e^{-\frac{\overset{*}{\varepsilon}_v}{kT}}$ в таких реакциях ничтожно мала. Вследствие этого большинство столкновений нормальных молекул с активными приводит к дезактивации последних, потери ими избыточной энергии, так как приобретение активированной молекулой избыточной энергии при столкновении с нормальной молекулой гораздо менее вероятно, чем отдача части избыточной энергии нормальной молекуле. Можно считать поэтому, что вероятность дезактивации активных молекул в единицу времени равна числу столкновений активированных и нормальных молекул.

Число столкновений активированных и нормальных молекул в единице объема в единицу времени равно

$$2\nu'\nu\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} r_{12}^2.$$

Поделив число столкновений на концентрацию активных молекул, получим долю дезактивирующихся в единицу времени молекул, т. е. величину

$$\lambda_{-1} = 2\nu r_{12}^2\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} = 2\nu r^2\left(\frac{4\pi kT}{m}\right)^{1/2} \approx \lambda_0, \qquad (39)$$

где ν — концентрация частиц при таком давлении, при котором меняется порядок реакции.

По формулам (37), (38) и (39) вычислим, при каком давлении должен меняться порядок некоторых мономолекулярных реакций.

1. Термическое разложение диэтилового эфира

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2CH_4 + \frac{1}{2}C_2H_4 + CO,$$

изученное в интервале температур 700—860° K и до давлений 200 *мм* рт. ст., является гомогенной реакцией первого порядка. При более низких давлениях процесс протекает по второму порядку. Для расчетов положим:

$$r_{12} = 5\cdot10^{-8}\ см,\ T = 800°,\ m = \frac{74}{6\cdot10^{23}},\ \text{тогда, согласно (39),}$$

$$\lambda_{-1} = 1{,}5\cdot10^{-10}\nu\ сек^{-1}.$$

Экспериментальные данные показывают, что порядок реакции меняется при давлении 200 *мм* рт. ст. При этом давлении $\nu = 2{,}4\cdot10^{18}$ молекул на 1 $см^3$ и $\lambda_{-1} = 12{,}7\cdot10^8\ сек^{-1}$. Константа скорости этой реакции может быть выражена эмпирической формулой, соответствующей уравнению (37)

$$k_1 = 6{,}9\cdot10^8\cdot\frac{1}{3!}\left(\frac{29\,000}{T}\right)^3\cdot e^{-\frac{29\,000}{T}}\ сек^{-1}.$$

Следует учесть, что при составлении эмпирического уравнения константы скорости величина энергии активации должна быть выбрана в соответствии с данными по зависимости скорости реакции от температуры — урав-

ниеие (38), величина же S должна быть целым числом. Из эмпирического уравнения для константы скорости находим $\lambda_0 = 6{,}9 \cdot 10^8$ *сек*$^{-1}$. Таким образом, приняв $S = 4$, в соответствии с экспериментальными данными для давления 200 *мм* рт. ст. получаем $\frac{\lambda_{-1}}{\lambda_0} \approx 1$.

2. Реакция разложения диметилового эфира

$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

гомогенна и при температурах 700—825° K протекает по первому порядку до давлений 400 *мм* рт. ст. Константа скорости этой реакции может быть выражена эмпирической формулой

$$k_1 = 1{,}7 \cdot 10^9 \cdot \frac{1}{5!}\left(\frac{33\,250}{T}\right)^5 e^{-\frac{33\,250}{T}}\ сек^{-1}.$$

Откуда $S = 6$ и $\lambda_0 = 1{,}7 \cdot 10^9$ *сек*$^{-1}$. Положив $r_{12} = 4{,}0 \cdot 10^{-8}$ *см*, $m = \frac{45}{6 \cdot 10^{23}}$ и $T = 800°$ K для давления 400 *мм* рт. ст., найдем, что число дезактивирующих столкновений в единицу времени при $\nu = 4{,}8 \cdot 10^{18}$ молекул в 1 *см*^{3} $\lambda_{-1} = 2 \cdot 10^9$ *сек*$^{-1}$. Таким образом, и в этой реакции для давления, при котором меняется порядок реакции, λ_{-1} совпадает по порядку величины с λ_0.

Следует учесть, что большего согласия теории с опытом ожидать трудно, так как переход от первого порядка ко второму совершается не при строго определенной величине давления, а в некотором интервале давления. При давлениях, соответствующих верхней границе этого интервала, реакция идет по первому порядку, начиная с нижней границы — по второму, а внутри интервала — по промежуточному. В табл. 5 приведены примеры мономолекулярных реакций термического распада, для которых теория находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Таблица 5

Реагент	Температура, °K	Давление, *см* рт. ст.	$\frac{E}{R}$, *град*	S
N_2O	833—940	8,1—800	26 500	1
$C_2H_5NH_2$	773—813	5,0—40	21 700	3
$CH_3OC_2H_5$	659—733	2,6—54	23 500	4
$CH_3OC_3H_7$	673—723	2,2—33	24 500	6
$CH_3N{=}NNHCH_3$	473—503	0,019—8	16 900	7
$CH_3N{=}NC_3H_7$	523—605	0,0058—13	23 740	17

§ 15. Тримолекулярные газовые реакции

Характерной особенностью тримолекулярных реакций является малая величина энергии активации реакции. Последнее может быть, если в реакции участвуют радикалы или молекулы, близкие по свойствам к радикалам — ненасыщенные молекулы, способные к реакции присоединения. Такой молекулой, в частности, является молекула окиси азота. Во всех известных тримолекулярных газовых реакциях участвуют две молекулы окиси азота. Они могут быть представлены следующей схемой:

$$2NO + X_2 \rightarrow 2NOX,$$

где X — водород, кислород, хлор, бром.

При малой величине энергии активации и достаточно высоких температурах возможно уменьшение константы скорости реакции с повышением температуры. Этот факт необъясним с позиций теории столкновений. Кроме того, значения констант скорости, вычисленные по теории столкновений, у ряда тримолекулярных реакций оказались намного выше определенных экспериментально. Теория переходного состояния позволяет объяснить как отрицательный температурный коэффициент, так и несоответствие вычисленных и экспериментальных значений константы скорости.

Согласно уравнению (29),

$$k_1 = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{Z^{\#}}{Z_{NO}^2 Z_{X_2}} e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

где $E_0 = E_0^{\#} - E_{0NO} - E_{0X_2}$ — энергия активации при абсолютном нуле.

Найдем вид зависимости константы скорости от температуры. Молекулы NO и X_2 имеют по 3 поступательных, 2 вращательных и 1 колебательной степени свободы. Переходное состояние состоит из 6 атомов и имеет 3 поступательных степени свободы, 1 степень свободы по пути реакции, 3 вращательных и $3 \cdot 6 - 7 = 11$ колебательных. С учетом этого

$$Z_{NO} = \frac{(2\pi m_{NO} kT)^{3/2} 8\pi^2 I_{NO} kT}{h^3 h^2 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{NO}}{kT}}\right)},$$

$$Z_{X_2} = \frac{(2\pi m_{X_2} kT)^{3/2} 8\pi^2 I_{X_2} kT}{h^3 h^2 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{X_2}}{kT}}\right)},$$

$$Z^{\#} = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2} (8\pi^2 I^* kT)^{3/2}}{h^3 h^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu^*}{kT}}\right)^{11}},$$

$$k_1 = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{(m^* I^*)^{3/2} h^9 \left(1 - e^{-\frac{h\nu^*}{kT}}\right)^{-11} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{NO}}{kT}}\right)^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}}{m_{NO}^3 I_{NO}^2 m_{X_2}^{3/2} I_{X_2} (2\pi kT)^3 (8\pi^2 kT)^{3/2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{X_2}}{kT}}\right)^{-1}} =$$

$$= G T^{-7/2} \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu^*}{kT}}\right)^{-11} e^{-\frac{E_0}{RT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{NO}}{kT}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{X_2}}{kT}}\right)^{-1}}. \quad (40)$$

В уравнении (40) множитель G включает все величины, не зависящие от температуры. При высоких частотах колебаний $1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1$, тогда

$$k_1 = G T^{-\frac{7}{2}} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (41)$$

Из (41) следует:

$$\ln k_1 = \ln G - \frac{7}{2}\ln T - \frac{E_0}{RT},$$

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = -\frac{7}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 - \frac{7}{2}RT}{RT^2}. \qquad (42)$$

Выражение (42) показывает, что при $\frac{7RT}{2} > E_0$ температурный коэффициент будет отрицателен, при $\frac{7RT}{2} < E_0$ — положителен. Иными словами, до значений температуры, при которой $\frac{7RT}{2} = E_0$, константа скорости с повышением температуры должна возрастать, после чего дальнейший рост температуры связан с уменьшением константы скорости (рис. 14). Так, например, в реакции $2NO + O_2$ константа скорости падает с $86 \cdot 10^9$ до $2 \cdot 10^9$ *см*^{6} · *моль*$^{-2}$ · *сек*$^{-1}$ при изменении температуры от 80 до 560° K.

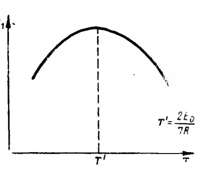


Рис. 14.

Можно, однако, дать иное объяснение уменьшению константы скорости с ростом температуры. Тримолекулярные реакции можно рассматривать как двухстадийные бимолекулярные. Первая стадия протекает быстро с установлением равновесия, вторая — значительно медленнее. С ростом температуры скорость каждой из этих реакций увеличивается. Одновременно с этим равновесие в первой стадии смещается в сторону разложения промежуточного соединения, что приводит к уменьшению экспериментальной константы скорости с температурой.

Так, реакция

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

протекает через стадии

$$2NO \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} N_2O_2$$

с константой равновесия

$$k = \frac{k_1}{k_2}.$$

$$N_2O_2 + O_2 \overset{k_3}{\rightarrow} N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_3[N_2O_2][O_2] = k_3k[NO]^2[O_2].$$

Реакция протекает по третьему порядку и экспериментальная константа скорости равна

$$k_э = k_3K.$$

Константа скорости k_3 растет с ростом температуры, но константа равновесия K уменьшается в большей степени и $k_э$ также уменьшается.

Аналогично при образовании хлористого нитрозила

$$NO + Cl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NOCl_2, \quad K = \frac{k_1}{k_2}.$$

$$NOCl_2 + NO \overset{k_3}{\rightarrow} 2NOCl,$$

$$\frac{d\,[NOCl]}{dt} = k_3\,[NOCl_2]\,[NO] = k_3K\,[NO]^2\,[Cl_2].$$

§ 16. Бнмолекулярные реакции в растворах

Все реакцни в растворах по скорости их протекання можно разделнть на 4 группы:

1) мгновенные реакции—реакции электростатического взаимодействня, нейтрализацнн зарядов, как, например,

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl, \quad H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

У такнх реакций отсутствует изменение в ковалентных связях, н скорость процесса определяется скоростью подвода реагнрующего вещества: перемешивання растворов, конвекцни, диффузии;

2) быстрые реакцнн, у которых вычисленная по теорнн бннарных соударений константа скорости меньше определенной экспериментально ($P>1$, доходя до 10^8). Этн реакции встречаются как среди ионных реакцнй, в которых пронсходит изменение в ковалентных связях ионов (комплексных или органнческнх), так и среди молекулярных реакцнй, как, напрнмер, прн денатурацнн белков. Количественное (термодинамическое) объяснение этому явлению дается в теории переходного состояння;

3) нормальные реакции, у которых экспериментальная константа скорости совпадает с вычисленной по теории бннарных соударенні. Последнее наблюдается, как правило, когда в растворах реагнруют молекула с ионом или полярные молекулы;

4) медленные реакцнн, у которых экспериментальная константа скоростн меньше вычисленной по теории бннарных соударенні ($P<1$, доходя до 10^{-10}).

Можно показать теоретнческн (см. прнложенне 4), что для бнмолекулярных реакцнй в растворе прнменима теория бннарных соударенні газовой фазы. При изучении реакцнй в растворах можно пользоваться уравненнями теории бннарных соударенні, дающнмн общее чнсло столкновенні, чнсло актнвных столкновений, завнснмость константы скоростн реакцнн от температуры н т. д. Прнменение теорни бннарных соударенні ограннчено необходнмостью выполнения ряда условий, а именно:

1) размеры и форма молекул растворенного вещества не должны существенно отличаться от размеров и формы молекул растворнтеля;

2) должны отсутствовать снлы специфнческого взаимодействня между молекулами растворенного вещества н раствори-

теля; раствор должеи быть идеальным или ие слишком отличаться от иего;

3) скорость реакции при взаимодействии в условиях отсутствия идеальиого смешения компонентов в жидкой фазе не должиа быть очень велика, ииаче оиа будет определяться диффузией, а ие химическим превращением.

Строго говоря, перечисленые выше условия не выполняются в реальиых растворах. В растворах иеизбежио образование сольватов, иаличие роев молекул, растворение иногда связано с диссоциацией молекул раствореииого вещества и т. д. Все это приводит к отклонеиию от идеальиой картииы. Теория ие может устаиовить допустимой степени отклоиеиия в реальных растворах от требуемых предпосылок. Поэтому вопрос о практической применимости теории бинариых соударений к растворам можио решить только путем сопоставления теоретических расчетов с эксперимеитальиыми данными.

Существует несколько методов проверки применимости теории бииарных соударений к растворам. Рассмотрим эти методы.

Метод сопоставления констант в жидкой и газообразной фазах. Если теория бинарных соударений применима к растворам, то коистанта скорости одной и той же реакции в газовой фазе и в растворе должна быть одинаковой. Опыт показывает, что иередко растворитель действительно является инертным или почти инертным по отношению к реагирующим веществам. Так, например, мономолекулярная реакция разложения пятиокиси азота протекает с приблизительно одинаковой константой скорости и в газообразной фазе и в таких растворителях, как четыреххлористый углерод, хлороформ, бром, четырехокись азота, нитрометан и трихлорзамещенные производные этана. Напротив, такие растворители, как азотная кислота и дихлорпропан, обладают заметным каталитическим действием: понижают скорость этой реакции в среднем в 25 раз и заметио повышают теплоту активации. Значения константы скорости реакции разложения пятиокиси азота в некоторых растворителях при различных температурах приведены в табл. 6.

Таблица 6

$t°$ C	Значение $K \cdot 10^5$ $сек^{-1}$		
	в газообр. фазе	в CCl_4	в $CHCl_3$
25	3,38	4,09	3,72
30	5,89	8,42	10,3
35	13,5	16,2	14,5
40	24,7	32,2	38,1
45	49,8	61,1	50,1
50	75,9	116	128
55	150	212	166

Энергия активации реакции разложения пятиокиси азота в газообразной фазе, хлороформе и четыреххлористом углероде одинакова и равна 25 000 ± ± 500 *кал*.

Гомогенная реакция изомеризации d-пинена в дипентен при температурах около 200° C также протекает мономолекулярно

CH$_3$ — C — HC — CH$_3$ CH$_3$ — CH — C — H$_2$C — CH^2 — CH $\longrightarrow$ CH$_3$ — C — HC — CH$_2$ — H$_2$C — CH$_2$ — CH—C=CH$_2$ — CH$_3$

Константы скоростн этой реакции в газовой фазе, в жидкой фазе н в растворе (петролейный эфнр) также не очень снльно разлнчаются между собою (табл. 7).

Таблица 7

Среда	Значение $K \cdot 10^5$ *сек*$^{-1}$ прн		
	$T = 184°,5$ С	$T = 197°,9$ С	$T = 217°,9$ С
Газ	3,66	14,3	88,5
Чнстая жндкость	4,99	—	—
Петролейный эфнр	—	21,3	130

Бнмолекулярная реакцня разложення монооксн хлора в газовой фазе и четыреххлористом углероде протекает также примерно с однннаковой константой скоростн н имеет одну и ту же величину энергии актнвацин в обоих случаях. Ниже прнведены значения времени, требуемого для изменения концентрации от 20 до 60% прореагнровавшего вещества в растворе и в газовой фазе ($E_{раст} = 20\,300$ *кал*, $E_{газ} = 21\,000$ *кал*). В среднем отношение $\frac{t_{раств}}{t_{газ}}$ составляет примерно 1,03, что отвечает равенству констант скоростей реакцин в обеих фазах.

$T°$, С	70,7	59,8	69,8	65,2	60,1	75,3	80,1
$\frac{t_{раств}}{t_{газ}}$	1,05	1,14	0,92	1,02	0,95	0,89	1,25

М е т о д с о п о с т а в л е н и я в ы ч и с л я е м ы х и э к с п е р и м е н т а л ь н ы х в е л н ч и н. Применимость теории бинарных соударений к растворам можно проверить, сопоставляя вычнсленные по этой теорнн кинетическне величины с измеренными экспернментально. Так, иапрнмер, можно вычнслнть константу скоростн бимолекулярной реакцни по уравненню (II,10), экспернментально определив энергню активацин по зависимостн константы скорости реакцин от температуры.

Для реакцнн между йодистым метилом и этнлатом натрня в этиловом спнрте прн 18° С значение $k_{выч} = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ *л/моль·сек* при вычнслеиии принято $E = 19\,500$ *кал*, $r_1 = 2{,}64 \cdot 10^{-8}$ *см*, $r_2 = 2{,}74 \cdot 10^{-8}$ *см*. Экспериментальная константа

$$k_э = 4{,}96 \cdot 10^{-4}\ л/моль \cdot сек.$$

Из соотиошення скорости реакции с числом столкновеинй можно вычнслить энергию активации н по зависимости константы скоростн реакции от температуры сопоставить полученную велнчину с определенной экспери-

ментально. Так, в реакции соединения бромистого этила с диэтилсульфидом в бензиловом спирте

$$C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S \rightarrow (C_2H_5)_3SBr$$

при 80° С $E_{эксп} = 24\,470 \pm 1000$ *кал*, $k_2 = 2{,}44 \cdot 10^{-5}$ *л/моль·сек.* Общее число столкновений в 1 *см*³ по формуле (II,6) составляет $1{,}59 \cdot 10^{32}$. Число молекул, соединяющихся в секунду в 1 *см*³, равно

$$2{,}44 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{1000} = 1{,}48 \cdot 10^{16},$$

отсюда

$$e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{1{,}48 \cdot 10^{16}}{1{,}59 \cdot 10^{32}} = 0{,}93 \cdot 10^{-16},$$

$$E = 25\,800 \text{ кал/моль.}$$

Наконец, по формуле (II,10) можно вычислить число столкновений при концентрациях, равных единице, и сопоставить полученную величину с числом столкновений, определенных по уравнению Аррениуса z_A из экспериментальной константы

$$k_э = be^{-\frac{E}{RT}} \cdot 6 \cdot 10^{20} = z_A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{и} \quad z_A = b \cdot 6 \cdot 10^{20}.$$

При таком вычислении величины $\lg k_э$ являются функцией от обратной температуры и графически экстраполируются на значение обратной температуры, равное нулю.

Для реакции

$$CH_2Cl{-}COO^- + OH^- \rightarrow CH_2OH{-}COO^- + Cl^-$$

в водном растворе в интервале температур 70—130° С, с промежутками через 10° С, величина z_A, определенная из графика $\lg k_э - \frac{1}{T}$, равна $4{,}55 \cdot 10^{11}$. Число столкновений, вычисленное по формуле (II, 6) при $\nu_1 = \nu_2 = N$, составляет $2{,}86 \cdot 10^{11}$.

В табл. 8 приведено несколько примеров бимолекулярных реакций, которые иллюстрируют удовлетворительное совпадение между вычисленными по теории бинарных соударений и экспериментально измеренными константами скорости.

Таблица 8

Реакция	Растворитель	E, *кал/моль*	$\frac{K_{выч}}{K_э}$
$CH_3ONa + 1, 2, 4\text{-}ClC_6H_3(NO_2)_2$	CH_3OH	17 450	1,3
$CH_3ONa + CH_3J$	C_2H_5OH	19 490	0,8
$C_2H_5ONa + C_2H_5J$	C_2H_5OH	20 650	1,5
$C_6H_5CH_2ONa +$ изо-C_4H_9J	C_2H_5OH	21 350	1,0
$C_2H_5Br + OH^-$	C_2H_5OH	21 400	0,9
$CH_2JCOO^- + OH^-$	H_2O	22 370	0,5
$CH_3(CH_2)_3Cl + J^-$	$(CH_3)_2CO$	23 500	0,7
$C_3H_6Br_2 + J^-$	CH_3OH	25 100	1,3

§ 17. Мономолекулярные реакции в растворах

В разбавленных растворах число столкновений частицы растворенного вещества с молекулами растворителя в тысячи раз

больше, чем число столкновений молекул растворенного вещества друг с другом. Поэтому в отличие от газов в растворах активация и дезактивация осуществляются преимущественно при столкновении частицы растворенного вещества с молекулами растворителя.

Найдем константу скорости мономолекулярных реакций в растворе. Скорость реакции равна числу таких столкновений в единицу времени в единице объема молекул растворенного вещества с частицами растворителя, для которых энергия соударений равна или больше энергии активации. Число подобных соударений равно общему числу столкновений молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, умноженному на долю активных столкновений, т. е. на вероятность для молекулы растворенного вещества иметь энергию внутренних колебаний свыше заданного предела.

Обозначим через Z_S число столкновений одной молекулы растворенного вещества в единицу времени в единице объема с молекулами растворителя. Если концентрация растворенного вещества C, то скорость реакции, т. е. число соударений, приводящих к реакции, равна

$$v = z_S C \frac{\nu'}{\nu},$$

где $\frac{\nu'}{\nu}$ — доля активных частиц. Но $\frac{\nu'}{\nu}$ равна (см. приложение 3)

$$\frac{\nu'}{\nu} = \frac{1}{(s-1)!} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1},$$

следовательно,

$$v = \frac{z_S C}{(S-1)!} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1}.$$

Константа скорости мономолекулярной реакции в растворе соответственно равна

$$k_1 = \frac{v}{C} = \frac{z_S}{(S-1)!} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1}.$$

Найдем, чему равно z_S. Средняя величина смещения частицы растворенного вещества под влиянием соударений с молекулами растворителя дается уравнением Эйнштейна. Это уравнение в данном случае можно применить потому, что истинная скорость движения молекул чрезвычайно велика по сравнению со скоростью эйнштейновского смещения. Средняя величина смещения $\overline{\Delta x}$ вдоль одной из пространственных координат за время t, согласно формуле Эйнштейна, связана с временем уравнением

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RTt}{3\pi\eta r N}.$$

Здесь $\overline{\Delta x^2}$ — средний квадрат смещения вдоль одной из координатных осей за время t в разбавленном растворе для сферической молекулы, размеры которой велики по сравнению с размерами молекул растворителя, η — вязкость среды, T — температура, r — радиус частицы, D_0 — ее диаметр.

Смещение в пространстве трех измерений можно найти, учитывая, что $\overline{\Delta S^2} = 3\overline{\Delta x^2}$, откуда

$$\overline{\Delta S^2} = \frac{TRt}{\pi\eta Nr}.$$

Определим смещение частицы растворенного вещества за время t (время между двумя последовательными столкновениями частицы растворенного вещества с молекулами растворителя). В этом случае $\Delta S = \lambda$, где λ — средняя длина свободного пробега частицы, $t = \frac{u}{\lambda}$, где t — среднее время свободного пробега частицы, а u — ее средняя квадратичная скорость. Тогда

$$\lambda^2 = \frac{RT\lambda}{u\pi N\eta r} \quad \text{и} \quad \frac{u}{\lambda} = \frac{1}{t} = \frac{\pi r N\eta u^2}{RT} = \frac{\pi N\eta D_0 3RT}{RT2M} = \frac{3\pi\eta D_0}{2m}.$$

Так как

$$r = \frac{D_0}{2}, \quad u^2 = \frac{3RT}{M}, \quad \frac{N}{M} = \frac{1}{m}.$$

Отношение $\frac{u}{\lambda}$ представляет собой не что иное, как число столкновений молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя в 1 *сек*.

$$z_S = \frac{3\pi\eta D_0}{2m}. \tag{43}$$

В итоге константа скорости мономолекулярной реакции в растворе равна

$$k_1 = \frac{3\pi\eta D_0}{2m\,(S-1)!}\, e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1}. \tag{44}$$

Так же, как в случае газовых реакций, константа скорости мономолекулярных реакций в растворах зависит от числа колебательных степеней свободы (внутренних колебаний) S. Если $E<RT$, то доля активных молекул, а следовательно, и константа скорости реакции, падает с ростом числа степеней свободы внутренних колебаний. Однако с такими реакциями в кинетике почти не приходится встречаться. Обычно $E \gg RT$, поэтому константа скорости реакции при постоянстве величины энергии активации и температуры сильно возрастает с ростом величины S. Так, например, при $E = 21\,000$ *кал/моль* и $T = 300°$К при возрастании S с 1 до 7 доля активных молекул увеличивается в $3 \cdot 10^6$ раз:

S	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{\nu'}{\nu} \cdot 10^{16}$	6,3	221	3864	45 080	394 500	2 761 000	16 000 000

Следует учесть, что величина энергии активации в формуле (44) включает в себя энергию активации вязкости и не равна энергии активации, вычисленной по уравнению Аррениуса. Для нахождения энергии активации мономолекулярных реакций в растворе следует определить экспериментально зависимость $\ln\frac{k_1}{\eta}$ от обратной температуры.

Таблица 9

Реагент	Раствори-тель	$\eta_{60} \times 10^3$	E_A	E	Значение k *сек*$^{-1}$ при 60° C		S
					экспер.	вычисл.	
Малоновая кислота	H_2O	4,69	28 220	31 620	$1{,}41 \cdot 10^{-7}$	$2{,}11 \cdot 10^{-7}$	2
Мезоксалевая кислота	H_2O	4,69	33 700	36 330	$1{,}82 \cdot 10^{-8}$	$1{,}33 \cdot 10^{-8}$	4
Хлористый *n*-толуол диазоний . .	H_2O	4,69	27 680	31 150	$5{,}20 \cdot 10^{-4}$	$5{,}51 \cdot 10^{-4}$	6
Бромистый фенилбензилметилаллиламмоний	$CHCl_3$	4,50	29 960	31 620	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	8
Бромистый триэтилсульфоний . .	$C_6H_5NO_2$	10,94	28 290	31 340	$2{,}11 \cdot 10^{-4}$	$2{,}96 \cdot 10^{-4}$	5
» » . .	CH_3COOH	7,16	31 060	33 820	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$	4
» » . .	$C_2H_2Cl_4$	9,90	30 350	33 180	$2{,}19 \cdot 10^{-4}$	$1{,}66 \cdot 10^{-4}$	7

$$\ln\frac{k_1}{\eta} = \ln\frac{3\pi D_0}{2m(S-1)!} + (S-1)\ln\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT},$$

$$\frac{d\ln\frac{k_1}{\eta}}{dT} = \frac{E-(S-1)RT}{RT^2} \approx \frac{E}{RT^2}. \qquad (45)$$

Энергия активации мономолекулярных реакций в растворе равна

$$E = \frac{\left(\ln\frac{k'}{\eta'} - \ln\frac{k''}{\eta''}\right)R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где k', k'', η' и η'' — константы скорости и вязкость при температурах T_1 и T_2.

В табл. 9 приведены примеры мономолекулярных реакций в растворах, константы скорости которых вычислены по формуле (44), а энергия активации — по (45). Кроме того, даны значения энергии активации E_A, вычисленные по уравнению Аррениуса. Как видно из табл. 9, разница в величинах E и E_A должна быть равна энергии активации вязкости. Из табл. 9 видно, что среднее значение энергии активации вязкости в водных растворах, вычисленное по разности $E - E_A$, составляет $3000 \pm \pm 300$ *кал/моль*. Непосредственное же измерение „энергии активации" вязкости воды при 60° С дает 3300 *кал/моль*. Кроме того, число колебательных степеней свободы в случае одной и той же реакции, как показывает опыт, зависит от растворителя.

§ 18. Медленные и быстрые реакции

В ряде случаев теория бинарных соударений позволяет вычислить константы скоростей бимолекулярных и мономолекулярных реакций в инертных растворителях, причем расчеты находятся в удовлетворительном согласии с опытом. В других случаях при расчетах необходимо учитывать каталитическое действие растворителя. Так, например, такой типичный инертный растворитель, как хлороформ, заметно уменьшает скорость разложения четырехокиси азота и увеличивает скорость обратной реакции по сравнению со скоростями этих реакций в газовой фазе. Могут быть случаи, когда несоответствие между величиной константы скорости, вычисленной по теории бинарных соударений и определенной экспериментально, не может быть объяснено действием растворителя, которое обычно называют каталитическим. Это наблюдается у так называемых медленных реакций.

Например, в реакции между этиловым спиртом и йодистым этилом в спиртовом растворе отношение констант скорости, вычисленной к наблюденной, порядка единицы. В реакции между

тиомочевиной и йодистым этилом это отношение порядка 10 000. Первая реакция является типичным примером нормальных реакций, для которых применим математический аппарат теории бинарных соударений. Вторая реакция относится к классу медленных реакций, обладающих своей спецификой и существенно отличающихся от нормальных реакций в растворах. У таких реакций предэкспоненциальный множитель P значительно меньше единицы (до 10^{-9}), т. е. вычисленная константа скорости во много раз больше измеренной экспериментальной.

Медленные реакции были открыты Н. А. Меншуткиным в 1887 г. Изучая кинетику образования йодистого тетраэтиламмония, он показал, что скорость этой реакции (реакции взаимодействия галоид-алкилов с аминами принято называть реакциями Меншуткина) зависит от природы растворителя. Реакция образования йодистого тетраэтиламмония бимолекулярна

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5J \rightarrow (C_2H_5)_4NJ.$$

Если при 100° С скорость этой реакции в бензиловом спирте условно принята за 100, то величины скорости в других растворителях расположатся в последовательности, приведенной в табл. 10.

Таблица 10

Растворитель	$K_{усл}$ $(C_2H_5)_4NJ$	Растворитель	$K_{усл}$ $(C_2H_5)_4NJ$
$C_6H_5CH_2OH$	100	$C_2H_5OC_2H_5$	0,57
CH_3COCH_3	45,7	C_6H_5Br	20,3
CH_3OH	38,0	$CH_2Cl-CH_2-CH_3$	4,0
C_2H_5OH	27,4	C_6H_6	2,4
$CH_3COOC_2H_5$	16,7	C_6H_{14}	0,13

Кинетика образования йодистого тетраэтиламмония была изучена Н. А. Меншуткиным в целом ряде растворителей (свыше двух десятков). При этом было установлено, что:

а) скорость реакции в ароматических соединениях больше, чем в алифатических;

б) самыми „медленными" растворителями являются углеводороды, затем идут простые эфиры, далее сложные эфиры и галоидопроизводные; самыми „быстрыми" растворителями являются спирты и кетоны;

в) электропроводность хлористого водорода в этих растворителях (т. е. степень диссоциации HCl) меняется в той же последовательности, что и константа скорости реакции образования иодистого тетраэтиламмония;

г) каталитическая активность растворителя растет параллельно с увеличением его химической активности.

Последнее Н. А. Меншуткин объяснил в духе учения Д. И. Менделеева о растворах специфическим взаимодействием растворенного вещества с растворителем (своего рода гомогенный катализ, образование промежуточного соединения с растворителем). Слабее всего такое взаимодействие проявляется у алифатических углеводородов, сильнее всего — у ароматических спиртов. Вальден, развивая положение Н. А. Меншуткина о зависимости между величиной электропроводности хлористого водорода и каталитическим действием растворителя, показал, что константу скорости реакции Меншуткина можно связать с величиной диэлектрической постоянной растворителя.

Экспериментальная константа скорости реакции Н. А. Меншуткина $k_э$ в одиннадцати растворителях, меняясь с изменением состава растворителя в 27 000 раз, связана с диэлектрической постоянной этих растворителей соотношением

$$\sqrt[3]{k_э} = \frac{\varepsilon}{160}.$$

„Линейная скорость" реакции (т. е. скорость в „одномерном пространстве") пропорциональна диэлектрической постоянной растворителя, по крайней мере для медленных реакций, результатом которых является образование солей.

В настоящее время изучено значительное число реакций, относящихся к типу медленных. Для всех этих реакций, в том числе и мономолекулярных, например реакции разложения ксантогеновой кислоты, сохраняется порядок каталитической активности растворителя, найденный Н. А. Меншуткиным. Некоторые примеры медленных реакций приведены в табл. 11.

Таблица 11

Реакция	Растворитель	E	$\frac{k_{выч}}{k_э}$
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_6	11 190	$1{,}9 \cdot 10^9$
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	$(CH_3)_2CO$	11 710	$6{,}2 \cdot 10^7$
$C_6H_5NH_2 + C_6H_5CH_2Cl$	99,6% C_2H_5OH	13 450	$2{,}4 \cdot 10^6$
$C_5H_5N + CH_3J$	$C_2H_2Cl_4$	13 220	$5 \cdot 10^7$
$CS(NH_2)_2 + CH_3J$	$(CH_3)_2CO$	13 620	$1{,}2 \cdot 10^5$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3J$	$C_6H_5CH_2OH$	14 400	$6 \cdot 10^4$
$CS(NH_2)_2 + C_2H_5J$	C_2H_5OH	14 620	$6{,}8 \cdot 10^4$

Сопоставление экспериментально определенных величин энергии активации со значениями $\frac{k_{выч}}{k_э}$, т. е. с величиной, обратной стерическому фактору, показывает, что чем меньше величина энергии активации, тем больше расхождения между вычисленными и наблюденными значениями констант. Вместе с тем, сопоставление величин энергии активации медленных реак-

ций (табл. 11) с величинами энергии активации нормальных реакций в растворах (табл. 8 и 9) показывает, что абсолютные значения энергии активации, экспериментально определенные по зависимости константы скорости реакции от температуры, у медленных реакций значительно меньше, чем у нормальных.

Малая величина предэкспоненциального множителя P в уравнении (II, 11) не может быть объяснена только пространственными препятствиями. Этому противоречит то обстоятельство, что в медленных реакциях участвуют такие вещества, которые в других комбинациях реагируют с нормальными скоростями. Можно было бы предположить, что замедление реакций связано с необходимостью тройных соударений, как это имело место в реакциях рекомбинаций атомов. Однако если в реакциях типа (реакция Меншуткина)

$$A + B \rightarrow AB$$

можно предполагать необходимость отвода энергии, выделяющейся при реакции, то наличие среди медленных реакций реакций типа

$$A + B \rightarrow C + Д$$

противоречит этому предположению.

Нельзя также объяснить медленность реакции Меншуткина и других, подобных ей, дезактивирующим действием растворителя. Этому противоречит совпадение скоростей некоторых медленных реакций в газовой фазе и в таких растворителях, как гексан и четыреххлористый углерод. „Медленные" растворители и есть нормальные, инертные растворители. Те растворители, в которых реакция идет быстрее, чем в гексане и CCl_4, оказывают положительное каталитическое действие.

Таким образом, неприменимость теории бинарных соударений к медленным реакциям в растворах связана с какими-то специфическими особенностями протекания этих реакций.

Резюмируем отличия медленных реакций от нормальных.

1. У нормальных реакций в растворах предэкспоненциальный множитель $P \approx 1$. Константа скорости таких реакций может быть вычислена по теории бинарных соударений в удовлетворительном согласии с опытом. У медленных реакций $P \ll 1$. Наблюденная константа скорости во много раз меньше вычисленной по теории бинарных соударений.

2. В случае нормальных реакций растворитель не влияет на величину константы скорости реакции. Константа скорости реакции в растворе такая же, как и реакции в газовой фазе. В случае медленных реакций скорость реакции зависит от природы растворителя.

3. По своему влиянию на скорость медленных реакций растворители могут быть разделены на „быстрые" и „медленные". Скорость медленной реакции в газовой фазе такая же, как в

медленных растворителях, но много меньше вычисленной по теории бинарных соударений.

4. Величина константы скорости медленных реакций в самых быстрых растворителях всегда остается меньше значения константы, вычисленного по теории бинарных соударений. Энергия активации медленных реакций меньше энергии активации нормальных.

5. Ускоряющее влияние растворителя растет параллельно с его химической активностью. С ростом константы скорости реакции в различных растворителях увеличивается и энергия активации реакции.

Специфика медленных реакций может быть объяснена теорией абсолютных скоростей реакции. Если в медленных реакциях $P<1$, то, следовательно, активация сопровождается уменьшением энтропии.

В медленных реакциях присоединения — реакция Меншуткина и ей подобные — переходное состояние близко по строению к конечному продукту и поэтому энтропия при активации уменьшается. В медленных реакциях обмена, как, например,

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH,$$

переходное состояние включает все реагирующие вещества, что также ведет к уменьшению энтропии при активации. Энергия активации может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от сольватации переходного состояния и исходных веществ. При сольватации часть потенциальной энергии тратится на связывание молекул растворителя и энергия сольватированной частицы всегда меньше чем не сольватированной. Притяжение молекул растворителя ослабляет связи между атомами сольватируемой молекулы.

Схематически изменение энергии между атомами при сольватации показано на рис. 15. На рис. 15а кривая *1* относится к реакции в отсутствии сольватации, кривая *2* к реакции, в которой исходные вещества не сольватированы, переходное состояние сольватировано. ΔH_1 — теплота сольватации переходного состояния. На рис. 15б переходное состояние не сольватировано, исходные вещества не сольватированы (кривая *1*) и сольватированы (кривая *2*). ΔH_2 — теплота сольватации исходных веществ. Из рис. 15 видно, что в растворе в общем случае энергия активации E равна

$$E = E_0 + \Delta H_2 - \Delta H_1,$$

где E_0 — энергия активации при отсутствии сольватации — в газовой фазе. В медленных реакциях, например в реакции Меншуткина, поляризация молекул в процессе течения реакции сильно возрастает.

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5J \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + J^-.$$

Два полярных вещества образуют соль, распадающуюся на ионы. Поэтому чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем больше сольватация переходного комплекса. В неполярных растворителях (алифатические углеводороды) и исходные вещества и переходный комплекс почти не сольватированы, и скорость реакции в этих растворителях такая же, как в газовой фазе. С ростом полярности растворителя, а следовательно, и его диэлектрической постоянной, растет сольватация

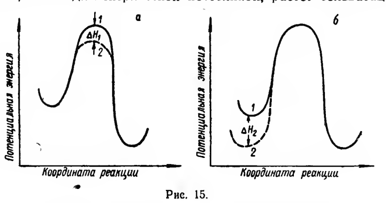


Рис. 15.

исходных веществ и комплекса, но последнего в меньшей степени, т. е. теплота сольватации комплекса меньше, чем теплота сольватации исходных веществ. Разность теплот сольватации

$$Q = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$$

и по абсолютной величине тем больше, чем полярнее растворитель, а следовательно, тем больше энергия активации, равная

$$E = E_0 - Q.$$

Найдем теперь объяснение параллелизму в ходе изменений стерического коэффициента P и энергии активации, а также малым значениям энергии активации медленных реакций. Как медленные, так и нормальные реакции протекают с самыми различными по абсолютной величине скоростями. Сравним медленную и нормальную реакции с одинаковым численным значением константы скорости. Для нормальной реакции константа скорости

$$k_1 = ze^{-\frac{E_н}{RT}}.$$

Здесь z — общее число столкновений, $E_н$ — экспериментально измеряемая теплота активации.

Для медленной реакции

$$k_2 = zPe^{-\frac{E_м}{RT}} = ze^{\frac{T\Delta S^{\#}}{RT}} e^{-\frac{E_м}{RT}}. \quad (46)$$

Если сопоставить две таких реакции, чтобы $k_1 = k_2$, то из равенства (46) следует, что

$$E_м = E_н + T\Delta S^{\#}.$$

Для медленных реакций $\Delta S^{\#} < 0$, поэтому и $E_М < E_Н$.

Теплота активации медленной реакции тем меньше, чем меньше стерический коэффициент, так как тем больше по величине изменение энтропии активации. Помимо медленных реакций, в которых малая величина стерического коэффициента связана с уменьшением энтропии в переходном состоянии по сравнению с исходными веществами, могут быть реакции, в которых $P < 1$ за счет электростатического отталкивания ионов, как, например,

Реакция	P
$ClO^- + ClO^-$	$3{,}19 \cdot 10^{-3}$
$ClO^- + ClO_2^-$	$2{,}83 \cdot 10^{-3}$
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$	$4{,}30 \cdot 10^{-4}$
$AsO_3^{3-} + TeO_4^{2-}$	$6{,}77 \cdot 10^{-6}$
$S_2O_4^{2-} + S_2O_4^{2-}$	$6{,}07 \cdot 10^{-8}$

В реакциях с участием одноименно заряженных ионов помимо преодоления обычного для незаряженных частиц энергетического барьера, для осуществления реакции необходимо преодоление и сил электростатического отталкивания. При реакции между ионами появление стерического коэффициента связано с силами электростатического взаимодействия.

$$P = e^{-\frac{E_э}{RT}},$$

где $E_э$ — энергия электростатического взаимодействия. По теории Дебая-Гюккеля в предельно разбавленных растворах (при нулевой ионной силе) энергия электростатического взаимодействия равна

$$E_э = \frac{N\varepsilon^2 z_A z_B}{Dr}.$$

Таким образом, для ионных реакций

$$P = e^{-\frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{DkTr}}, \tag{47}$$

где z_A и z_B — электровалентности ионов, ε — величина элементарного заряда, D — диэлектрическая проницаемость, k — постоянная Больцмана, r — расстояние между ионами.

Для одноименно заряженных ионов, как видно из уравнения (47), $P < 1$ и такие реакции относятся к классу медленных. Для разноименно заряженных ионов $P > 1$ и реакции относятся к классу быстрых. Примеры таких реакций приведены в § 8.

Кроме ионных реакций между иоиами разиого знака к быстрым реакциям отиосятся такие, в которых активация связаиа с разрушением большого числа связей и, следовательио, с большим увеличеиием эитропии в переходиом состояиии, как, иапример, при деиатурацнн протеинов (табл. 3, § 9). Уравиеиие (47) справедливо только при иулевой иоиной силе. Если концентрация электролитов ие очеиь мала, то энергня электростатического взаимодействня, а следовательио, и скорость реакцнн, будут зависеть от суммарной коицеитрацин электролитов, колнчествеиио характеризуемой иониой силой μ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2,$$

где c_i — концентрацня иона, z_i — его валентиость.

Изменеиие скорости реакции под влняиием растворенных солей носнт иазванне электролнтического эффекта. Различают первичный и вторнчный электролитическнй эффект.

§ 19. Первичный электролитический эффект

Первичным электролитическим эффектом называется измеиеине скорости реакции прн измеиеиии ноиной силы раствора. При этом скорости реакции меияются не за счет изменеиия концеитрации иоиов, участвующих в реакцин, а за счет измеиеиия их коэффициеитов активиости.

Рассмотрим реакцию между веществами А и В с образоваиием промежуточиого соединения

$$A + B \rightarrow AB \rightarrow \text{продукт}.$$

В этой реакции наиболее медленной (определяющей стадией) может быть или реакция образоваиия промежуточиого (активированиого) соедииения или реакция его превращения в коиечные продукты. Промежуточное соединеине может иметь крайне малое время существования и присутствовать в такой ничтожиой коицентрации, что аналитическн его иевозможио обиаружить. Назовем активированиое промежуточное соединение *промежуточным комплексом*.

Еслн наиболее медлеииой стадией является реакция образоваиия комплекса, то коистаита скорости реакции ие будет завнсеть от ноииой силы раствора. В этом случае

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,[A]\,[B].$$

Если ианболее медленной стадней является реакция распада комплекса, то экспериментально определеииая скорость реакцин будет пропорциоиальиа коицеитрации комплекса

$$v = k_1\,[AB].$$

Так как первая стадия протекает быстро, то между молекулами комплекса и исходиых веществ в любой момент времеии будет сохраияться равиовесие.

Термодниамическую коистаиту равиовесия можио выразнть через активиости реагирующих веществ

$$K_p = \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} = \frac{[AB]}{[A]\,[B]}\,\frac{f_{AB}}{f_A f_B}.$$

Здесь a_i — активиостн реагирующих веществ и комплекса, f — коэффициенты активности реагирующих веществ, K_p — констаита равиовесия. Из послед-

него равенства можно выразить концентрацию промежуточного комплекса, не поддающуюся непосредственному определению

$$[AB] = K_p [A] [B] F,$$

где F — фактор кинетической активности $F = \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$.

Экспериментально определяемая скорость реакции здесь равна

$$v = k_1 K_p [A] [B] F.$$

Экспериментальная же константа скорости

$$k_э = k_1 K_p F. \quad (48)$$

В этом уравнении константа равновесия K_p и константа скорости разложения комплекса k_1 постоянны и не зависят от ионной силы, фактор же кинетической активности зависит от ионной силы. Тем самым экспериментальная константа скорости также должна быть связана с ионной силой, т. е. должна зависеть от концентрации нейтральных (не принимающих участия в реакции) растворенных солей.

Уравнение (48) может быть записано в такой форме: $k_э = k_0 F$,

где $k_0 = k_1 K_p$, k_0 — функция температуры и растворителя, F — функция ионной силы.

Найдем зависимость фактора кинетической активности от ионной силы раствора μ. По теории Дебая — Гюккеля, коэффициент активности иона в растворе связан с валентностью иона и ионной силой раствора соотношением

$$-\lg f_i = \frac{z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} - C'\mu. \quad (49)$$

Здесь f_i — коэффициент активности i-го иона, z — его валентность, a — радиус сближения ионов, A и B — константы, зависящие от величины диэлектрической постоянной растворителя и температуры соответственно, и C' — эмпирическая постоянная.

Для отдельного иона коэффициент активности не может быть измерен, и постоянная a не имеет физического смысла. Однако на основании выражения (49) можно вычислить фактор кинетической активности для реакций различного типа.

Из опытных данных по зависимости коэффициентов активности от ионной силы следует, что в области значений ионных сил не более чем 0,1—0,5 последнее слагаемое в правой части уравнения (49) очень мало, и для таких концентраций солей уравнение Дебая—Гюккеля может быть записано в форме

$$-\lg f_i = \frac{z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}. \quad (50)$$

Если в уравнении (49) поделить числитель на знаменатель и отбросить в степенном ряду все члены, стоящие после члена, содержащего μ, то получим уравнение Бренстеда

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} - C\mu, \quad (51)$$

где $$C = AaBz_i^2 + C'.$$

При малых ионных силах (не более 0,01) уравнения (50) и (51) превращаются в предельный закон Дебая—Гюккеля

$$-\lg f_i = z_i^2 A \sqrt{\mu}. \quad (52)$$

Найдем, чему равен $\lg F$, используя уравненне (52).

$$\lg F = \lg f_A + \lg f_B - \lg f_{AB} = A\sqrt{\mu}\left(z_{AB}^3 - z_A^2 - z_B^2\right) =$$
$$= A\sqrt{\mu}\left[(z_A + z_B)^2 - z_A^2 - z_B^2\right] = 2Az_Az_B\sqrt{\mu},$$
$$\lg k_э = \lg k_0 + \lg F = \lg k_0 + 2Az_Az_B\sqrt{\mu}.$$

Если одно из реагирующих веществ молекула, а другое — ион или оба реагирующих вещества — молекулы, то при малых ионных силах константа скорости реакции не зависит от присутствня нейтральных солей, так как z_A илн z_B равны нулю н $\lg F = 0$. Иное положение будет в том случае, если оба реагирующих вещества ионы. Тогда произведение валентиостей ионов не равио нулю, и экспериментальная константа скорости будет меняться с изменением ионной силы тем сильнее, чем больше валентности реагирующих ионов.

В общем случае до ионных сил порядка 0,01 $\lg k_э = \lg k_0 + 2Az_Az_B\sqrt{\mu}$.

В водных растворах прн температурах 15—25° С $A \approx 0{,}5$ и $\lg k_э = z_Az_B\sqrt{\mu}$.

Рассмотрим различные случаи влияния нонной силы на константу скоростн реакцни:

1. A — молекула, $z_A = 0$, B — ион любой валентности.

$$CH_3COOC_5H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH,$$
$$\lg k_э = \lg k_0.$$

2. $z_A = z_B = 1$.

$$NO_2NCOOC_2H_5^- + OH^- \rightarrow N_2O + CO_3^{2-} + C_2H_5OH,$$
$$\lg k_э = \lg k_0 + \sqrt{\mu}.$$

3. $z_A = 1$, $z_B = 2$.

$$S_2O_8^{2-} + 2J^- \rightarrow J_2 + 2SO_4^{2-},$$
$$\lg k_э = \lg k_0 + 2\sqrt{\mu}.$$

4. $z_A = z_B = 2$.

$$2\,[Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2\,[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HgBr_2,$$
$$\lg k_э = \lg k_0 + 4\sqrt{\mu}.$$

5. $z_A = -z_B = 1$.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2H_2O + Br_2,$$
$$\lg k_э = \lg k_0 - \sqrt{\mu}.$$

6. $z_A = -2z_B = 2$.

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-,$$
$$\lg k_э = \lg k_0 - 2\sqrt{\mu}.$$

На рнс. 16 показана зависнмость $\lg \frac{k_э}{k_0}$ от $\sqrt{\mu}$ для приведенных выше типов реакцнй. Из рнсунка видно, что в разбавленных растворах солей константа скорости возрастает с увеличением иониой силы раствора для всех реакций между ионами одного знака. Возрастание константы скорости тем больше, чем больше валентности ионов, участвующих в реакцни. Возрастанне константы скоростн реакции прн добавленни нейтральных солей называется *положительным электролитическим эффектом.*

В реакциях между ионами разного знака константа скорости падает с увеличением ионной силы раствора и при этом тем сильнее, чем больше валентности ионов, участвующих в реакции. Уменьшение константы скорости реакции при добавлении нейтральных солей называется *отрицательным электролитическим эффектом.*

Как в случае положительного, так и в случае отрицательного электролитического эффекта при малых ионных силах $\lg k$ меняется пропорционально $\sqrt{\mu}$, т. е. по параболическому закону относительно ионной силы. Такой эффект называется *квадратичным электролитическим эффектом.*

При больших ионных силах логарифм константы скорости для реакции с участием молекул, согласно уравнению Бренстеда (51), меняется линейно в зависимости от ионной силы

$$\lg k_э = \lg k_0 + C\mu.$$

В этом случае говорят о *линейном электролитическом эффекте.*

Первичный электролитический эффект является чисто кинетическим фактором. Он отражает непосредственное влияние ионной силы на скорость реакции.

Нейтральные соли могут, кроме того, смещать равновесие диссоциации слабого электролита, ионы которого участвуют в реакции и, меняя концентрацию ионов, изменять скорость реакции. В этом случае говорят о вторичном электролитическом эффекте.

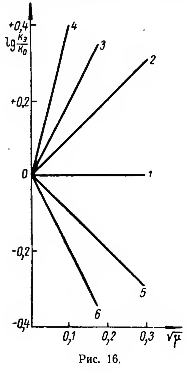


Рис. 16.

§ 20. Вторичный электролитический эффект

Вторичный электролитический эффект проявляется во всех случаях, когда в реакции участвуют слабые электролиты. *Вторичным электролитическим эффектом* называется изменение концентрации ионов, участвующих в реакции, за счет изменения степени диссоциации под влиянием нейтральных солей. Он является чисто термодинамическим фактором и проявляется везде, где приходится учитывать концентрацию ионов слабых электролитов (например, солевая ошибка индикаторов).

Рассмотрим реакцию, в которой участвуют ионы слабого электролита, например реакцию инверсии тростникового сахара в уксуснокислом растворе. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации ионов водорода (точнее говоря ионов оксония) и равна

$$-\frac{dc}{dt} = kC_{сах}C_{H_3O^+}.$$

Концентрация ионов водорода будет зависеть от ионной силы раствора. Если схематически диссоциацию кислоты представить в виде

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-,$$

то константа диссоцнацин

$$K_д = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}.$$

Прн значеииях величины иоииых сил ие выше 0,5, согласио уравиеиию (50), $f_{HA} = 1$, коэффицненты же активиости f_{H^+} и f_{A^-} падают с ростом иониой силы. Поэтому с увеличеиием ноиной силы степеиь диссоцнацин кислоты, а тем самым и скорость реакции будут возрастать. Прн малых ионных силах первичный электролитический эффект реакции молекулы с ионом, образоваиный за счет диссоциации слабого электролнта, равеи иулю, тогда как вторичый положнтелеи и скорость реакцни с увелнчеинем ионной снлы увеличивается.

Если источником иоиов является ие иейтральиая молекула, а комплексиый иои, то вторичый электролитический эффект отрицателеи, т. е. скорость реакции падает с ростом ионной силы. Например, еслн ионы водорода образуются при реакции

$$[Cr(H_2O)_6]^{+++} \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5OH]^{++} + H^+,$$

то

$$K_д = \frac{C_{H^+} \cdot C_{[Cr(H_2O)_5OH]^{++}}}{C_{[Cr(H_2O)_6]^{+++}}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{[Cr(H_2O)_5OH]^{++}}}{f_{[Cr(H_2O)_6]^{+++}}}.$$

Отиошеиие коэффициеитов активиостей возрастает с ростом ионной силы, а, следовательио, коицеитрация ионов водорода при этом умеиьшается.

Опыт подтверждает сказаииое. Так, иапример, добавление азотиокислого калия ускоряет разложеине дназоуксусиого эфира, если реакцня проводится в присутствии уксусной кислоты, н замедляет, если источнником ионов гндроксония служнт ионизация гидратироваиных ионов хрома. Абсолютная величииа электролитических эффектов зависит от конкретиых условий. Присутствие 0,1 *моля* хлористого калия ускоряет инверсню сахарозы иа 4% (при наличии 0,1 *моля* хлористого водорода в качестве катализатора). В даином случае проявляется первичный электролитический эффект. Та же соль с 0,1 *моля* уксусной кислоты ускоряет эту реакцию на 40% за счет вторичного электролнтического эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Паичеиков, В. П. Лебедев. Хнмическая книетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

В. Н. Коидратьев. Кинетика химических газовых реакцнй. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Мельвни-Хьюз. Киuетика реакцнй в растворах. М—Л., ГОНТИ, 1938.

С. Глесстои, К. Лейдлер, Г. Эйрннг. Теория абсолютных скоростей реакцнй. М., ИЛ, 1948.

Вопросы хнмической кинетики, катализа н реакциоииой способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.

М. Г. Гоиикберг. Химическое равиовесие и скорость реакций при высокнх давленнях. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Н. А. Измайлов. Электрохнмия растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1959.

Уч. зап. МГУ, вып. 174, Изд-во МГУ, 1955.

А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

С. З. Рогниский. Теоретические основы изотопных методов изучення химнческих реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Химня координацнонных соедииеиий. М., ИЛ, 1960.

ГЛАВА IV

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

§ 21. Кинетика гетерогенных процессов

Гетерогенными реакциями называются реакции, протекающие на поверхности раздела фаз. Гетерогенные реакции являются одной из стадий гетерогенных процессов, хотя нередко гетерогенными реакциями называются сами гетерогенные процессы, включающие как одну из стадий химические превращения.

Гетерогенные процессы отличаются от гомогенных тем, что они проходят не во всем объеме системы, а в определенном участке (или на поверхности раздела фаз или в объеме одной фазы гетерогенной системы). И в том и в другом случае для возможности осуществления реакции необходим непрерывный подвод реагирующего вещества. При установившемся процессе количество вещества, которое подводится к поверхности в единицу времени диффузией, равно количеству вещества, которое расходуется в процессе реакции, т. е. в условиях стационарности процесса в целом скорости диффузии и реакции равны (по условиям материального баланса процесса). Константы скоростей этих процессов различаются между собой, а их соотношение определяет протекание процесса в кинетической, смешанной или диффузионной областях.

В кинетике гетерогенных реакций могут наблюдаться три отличных типа процессов:

1) Реакция протекает на поверхности раздела фаз: растворение солей в воде, металлов в кислотах и т. д.. Такие процессы характерны для реакций твердое тело — жидкость или твердое тело — газ.

2) Реакции протекают только в объеме одной фазы при диффузии вещества из другой. К таким процессам относятся реакции между двумя ограниченно смешивающимися жидкостями или реакции окисления воздухом металлов, растворов и т. п.

3) Реакция протекает на поверхности образующейся фазы. Последнее наблюдается, когда реагируют две твердые фазы или

одна твердая фаза превращается в другую (полиморфные превращения). Такие реакции относятся к классу твердофазных реакций.

За исключением последнего класса реакций законы формальной кинетики гетерогенных реакций не отличаются от кинетических законов гомогенных реакций. К гетерогенным реакциям, протекающим в кинетической области, могут быть применимы уравнения реакций с тем лишь отличием, что действующей концентрацией является не объемная, а поверхностная.

Если константа скорости подвода реагирующего вещества значительно больше константы скорости процесса химического взаимодействия, т. е. константа скорости диффузии во много раз больше константы скорости реакции, тогда скорость всего процесса в целом будет определяться исключительно скоростью химического превращения. Экспериментально определяемая скорость реакции будет подчиняться законам химической кинетики гетерогенных систем. Скорость реакции, так же как и в гомогенных системах, будет связана с концентрациями реагирующих веществ кинетическим уравнением реакции. Порядок реакции будет зависеть от природы реагирующих веществ. Однако „действующей массой“ здесь будет концентрация реагирующих веществ не в объеме фазы, а на поверхности раздела.

Если константа скорости химического взаимодействия много больше константы скорости диффузионного подвода, то определяющим этапом является диффузия.

Отличиями диффузионной области от кинетической являются:

а) малые величины энергии активации. В диффузионной области энергия активации не выше 7,5 *ккал*, в кинетической — не меньше 10 *ккал;*

б) влияние перемешивания на скорость реакции в диффузионной области и отсутствие этого влияния в кинетической.

Если реакция протекает в переходной области, то константы скорости процессов диффузии и химического превращения соизмеримы. Как во втором, так и в третьем случае (см. стр. 115), скорость процесса, а следовательно, и экспериментальная константа скорости, связаны с закономерностями процессов диффузии.

Вопрос о том, будет идти процесс в кинетической, диффузионной или переходной области, определяется как природой процесса, так и условиями его протекания: температурой, интенсивностью перемешивания и т. д. Повышение температуры сильнее сказывается на скорости химической реакции; с понижением температуры процесс может перейти из диффузионной области в кинетическую. Так, например, к кинетической области относятся растворение в воде лангбейнита ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), $FeSO_4 \cdot H_2O$, хрома — в соляной кислоте при концентрации кислоты больше 8 *г·экв/л*, растворение алюминия и кадмия в соляной кислоте, буры и борных стекол, богатых щелочами, в во-

де. С другой стороны, в диффузионной области растворяются в воде борный ангидрид и борные стекла, бедные щелочами, бензойная кислота, хлористый свинец, уксуснокислое серебро, магний в кислотах, к диффузионной кинетике относятся и такие процессы, как вытеснение меди цинком и ряд других. Даже растворение близких по природе веществ может протекать в различных областях. Так, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ растворяется в воде в кинетической области (мала скорость гидратации), тогда как $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в диффузионной.

Наличие диффузионных процессов при реакциях в гетерогенных системах (в случаях, когда константа скорости диффузии значительно больше константы скорости химической реакции) может привести к тому, что скорость химического превращения не будет зависеть от концентрации. Если убыль вещества, исчезающего в процессе реакции, достаточно быстро восполняется диффузией, то концентрация реагирующего вещества в зоне реакции будет оставаться практически постоянной, и реакция пойдет по нулевому порядку. Это может происходить, например, в реакции омыления сложного эфира в насыщенном эфиром водном растворе, находящемся в равновесии с насыщенным раствором воды в эфире. Если скорость диффузии эфира из эфирного слоя в водный достаточно велика, а толщина водного слоя мала, то концентрация эфира, независимо от времени, будет равна концентрации насыщения $c_{нас}$.

Экспериментально наблюдаемая скорость реакции

$$v_э = kc_{эф}c_{H_2O}c_{кат} = \text{const} = k'c^{\circ}_{эф},$$

где k — константа скорости реакции, $c_{эф}$, c_{H_2O} и $c_{кат}$ — концентрация в водном слое эфира, воды и катализатора. $c_{кат}$ в процессе опыта постоянна, c_{H_2O} в силу малой растворимости эфира практически также не меняется, $c_{эф}$ постоянна за счет диффузии его из эфирного слоя.

Реакции нулевого порядка нередко встречаются в гетерогенных процессах, имеющих техническое значение. Таким образом протекает, например, реакция омыления жиров при повышенной температуре (120°С) в присутствии серной кислоты как катализатора.

Если процесс протекает в диффузионной области, то скорость процесса будет определяться законами диффузии. Если процесс идет в переходной области, то скорость процесса сложным образом зависит как от законов диффузии, так и от законов химической кинетики.

§ 22. Диффузия

Диффузией называется процесс самопроизвольного перемещения вещества в пространстве, ведущий к равномерному заполнению всего объема фазы молекулами данного вещества, про-

цесс самопроизвольного выравнивания концентраций. Диффузия может осуществляться только в тех случаях, когда в различных точках пространства концентрация вещества различна. Движущей силой диффузии является градиент концентрации, величина, характеризующая изменение концентрации в соседних участках пространства фазы. При диффузии вещество перемещается во времени и в пространстве, поэтому концентрация в данном случае является функцией координат и времени.

Рассмотрим процессы диффузии, протекающие в одном направлении (к плоскости поверхности раздела фаз, в сосуде цилиндрической формы в направлении оси цилиндра и т. п.). Этот тип диффузии наиболее часто встречается в гетерогенных реакциях (рис. 17 и 18).

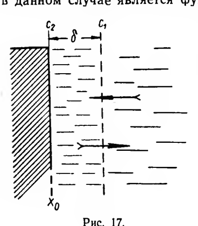


Рис. 17.

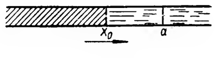


Рис. 18.

На рис. 17 косой штриховкой показана область, занимаемая твердым телом, которое помещено в раствор; δ — слой раствора, непосредственно прилегающий к поверхности раздела, так называемый диффузионный слой. В этом слое выравнивание концентраций происходит только за счет процесса диффузии. В остальном объеме раствора выравнивание концентраций может быть осуществлено так же и недиффузионным путем (перемешивание, конвекция). Стрелкой показаны направления диффузионного потока к поверхности раздела или от нее.

На рис. 18 представлена диффузия из раствора (косая штриховка) в чистый растворитель, находящийся в соприкосновении с раствором, или из одной жидкой фазы в другую. При диффузии в одном измерении концентрация $c=f(X, t)$ и градиент концентрации в общем случае также являются функцией расстояния и времени

$$\frac{dc}{dx}=\varphi(X, t).$$

Скоростью диффузии $v_д$ называется количество вещества, перенесенное в единицу времени через единицу площади поперечного сечения среды, в которой происходит диффузия. Нередко это количество вещества называют также *диффузионным потоком P*.

Колнчество вещества dm, проходящее прн диффузнн через площадь s за время dt, пропорцнонально произведенню площадн, временн и граднеита концентрацнн. Коэффнцнент пропорциоиальиостн D иосит названне *коэффициента диффузии* и представляет собой колнчество вещества, проходящее в еднницу временн через еднницу площади при градиенте концентрации, равном едннице. Размерность коэффицнента диффузии $\frac{см^2}{сек}$, т. е.

$$[D]=[L^2T^{-1}].$$

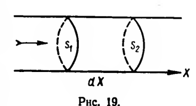
Так как концеитрация вещества умеиьшается по направлению диффузноиного потока, то градиеит концентрации нмеет отрицательное значение, т. е. dm пропорционально $-\frac{dc}{dX}$, следовательио, количество вещества, проходящее при днффузии, равио

$$dm=Psdt=-Dsdt\,\frac{dc}{dX}. \qquad (53)$$

Уравнеине (53) называется первым законом Фика (1855 г.). Из (53) следует, что скорость диффузии (нли величина диффузиониого потока) равна

$$v_д=P=\frac{dm}{sdt}=-D\frac{dc}{dX}. \qquad (54)$$

Чтобы определить скорость днффузин, необходимо знать завнсимость между концентрацией, временем н расстоянием (лннейной координатой диффузнн). Эта зависимость дается вторым законом Фика, вывести который можно на основе следующих рассуждений.



Рнс. 19.

Рассмотрим диффузию вещества в направлении оси X в трубке с площадью поперечного сечения $s=1$ $см^2$. Вырежем в трубке две площадкн s_1 и s_2, находящиеся иа расстояиии dx (рис. 19). В единицу временн через площадку s_1 пройдет P_1 вещества. Часть этого вещества может оставаться в объеме s_1dX, вследствие чего через площадку s_2 пройдет меиьшее количество вещества P_2. Разиость диффузнонных потоков P_1-P_2 вещества накопнтся в единицу времени в объеме $sdX=dX$. В результате этого концентрация в объеме dX изменнтся на величину dc. Увелнчение колнчества вещества в объеме dX за время dt будет равно $dcdX$. В единицу времени увелнчение колнчества в объеме dX будет равно $\frac{dcdX}{dt}$. Следовательно,

$$P_1-P_2=\frac{dc}{dt}\,dX. \qquad (55)$$

С другой стороны, согласно (54),

$$P_1-P_2=-D\frac{\partial}{\partial X}(c)+D\frac{\partial}{\partial X}\left(c+\frac{dc}{dX}dX\right)=D\frac{\partial^2 c}{\partial X^2}\,dX. \qquad (56)$$

Сопоставление уравнений (55) и (56) дает

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{X=a}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2}\right)_{X=a}. \qquad (57)$$

Следует учесть, что концентрация, а следовательио, и градиеит концеитрации меияется в зависимости от времеии и расстояния. Поэтому уравиеиие (57) справедливо для любого, ио постояииого сечеиия, иаходящегося иа расстоянии $X=a$ от диффузиоииой границы. Это уравиеиие изывается вторым закоиом Фика. Второй закои Фика показывает зависимость скорости измеиеиия концеитрации в слое

$$v_x=\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{X=a}$$

от градиеита коицеитрации в данном слое $\left(\frac{\partial c}{\partial X}\right)_{X=a}$.

На рис. 20 показан одии из возможиых случаев измеиеиия концеитрации в различиые периоды времеии t_1, t_2 и t_3 при одиостороиией диффузии в одиом измерении, из бескоиечиого источиика. Положеиие ордииаты иа этом

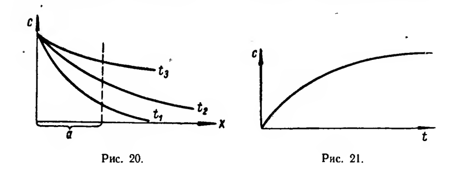


Рис. 20. Рис. 21.

рисуике совпадает с граиицей раздела раствор—растворитель (граииця X иа рис. 18). Отрезок a иа оси абсцисс отвечает сечеиию растворителя (или раствора), иаходящемуся иа расстоянии a от граиицы иачала диффузии. Величина $\left(\frac{d^2 c}{\partial X^2}\right)_{X=a}$ характеризует измеиение градиеита концеитрации в этом слое в момеит времеии t. Измеиеиие концеитрации в слое, иаходящемся иа расстоянии a от иачальной точки диффузии, во времеии представлеио иа рис. 21. Для иахождеиия $v_д$ и v_x иеобходимо зиать вид фуикциоиальиой зависимости $c=f(X, t)$, связаииый с коикретиыми условиями протекания процессов диффузии, которые определяют собой иачальиые и граиичиые условия решеиия диффереициальиого уравиеиия (57). Уравиеиие (57) является параболическим диффереициальиым уравиеиием типа уравиеиий Фурье. Подобиые уравнения решаются в курсах уравиеиий математической физики. При иахождеиии вида фуикциоиальиой зависимости коицентрации от расстояиия и времеии, т. е. при решеиии уравиеиия (57), приходится сталкиваться с двумя различиыми типами диффузиоииых процессов:

а) стациоиариое состояиие диффузиоииого потока,

б) нестациоиариое состояиие диффузиоииого потока.

§ 23. Диффузионная кинетика при стационарном состоянии диффузионного потока

Стационарное состояние диффузионного потока характеризуется тем, что в элемент объема dX (см. рис. 19) в единицу времени входит такое же количество вещества, какое выходит из этого объема. При стационарном потоке распределение концентраций диффундирующего вещества в направлении диффузионного потока остается постоянным. В различных точках объема количество вещества различно, т. е. $\frac{\partial c}{\partial X} \neq 0$ (в противном случае диффузионный процесс вообще не шел бы), но при стационарном состоянии процесса концентрация в каждом элементе объема остается постоянной во времени, т. е.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{X=a} = 0.$$

Найдем скорость диффузии при стационарном состоянии потока. Условие стационарности определяется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{X=a} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2}\right)_{X=a} = 0. \qquad (58)$$

Примем следующие граничные условия:

$$c = c_1 \text{ при } X = 0 \text{ для любого } t,$$
$$c = c_2 \text{ при } X = \delta \text{ для любого } t.$$

Из условия (58) следует, что $\frac{\partial c}{\partial X} = A$ и $c = Ax + B$, где A и B постоянные интегрирования. Положив $X=0$, найдем $B = c_1$. Откуда

$$c = \frac{c_2 - c_1}{\delta} X + c_1, \quad \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{X}{\delta}$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial X} = \frac{c_2 - c_1}{\delta} = \text{const.} \qquad (59)$$

Из уравнений (58) и (59) следует, что при стационарном состоянии потока для любого момента времени концентрация диффундирующего вещества есть линейная функция расстояния.

На рис. 22 показано распределение концентрации в диффузионном слое толщиной δ при стационарном состоянии потока. Для строгого выполнения стационарности необходимо, чтобы концентрация на границах диффузионного слоя была постоянной. Строго это условие выполняется только лишь в редких случаях, например в опыте, схематически изображенном на рис. 23 (где l — открытая с двух концов трубка, которая помещена в сосуд с насыщенным раствором соли). Через отводы в верхней

части сосуда непрерывно протекает чистый растворитель. Спустя некоторое время после начала опыта в трубке l устанавливается стационарный диффузионный поток. Концентрация растворенного вещества линейно уменьшается с высотой от концентрации насыщения до нуля и не меняется во времени.

Не строго стационарными, но близкими к стационарным являются такие процессы, как растворение кристаллов в большом объеме растворителя при интенсивном перемешивании,

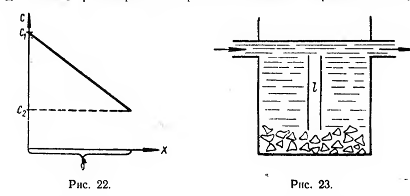


Рис. 22. Рис. 23.

растворение некоторых металлов в кислотах, электролитическое выделение металлов при условии интенсивного перемешивания раствора и т. п. При интенсивном перемешивании концентрацию вещества в объеме можно принять или приближенно равной нулю (при растворении кристаллов, если концентрация насыщения достаточно велика), или постоянной в объеме, а у поверхности — равной нулю (растворение металлов).

Скорость диффузии при стационарном состоянии потока, отнесенная к 1 $см^2$ диффузионной поверхности, согласно (54) и (59), равна

$$v_д = -D\frac{dc}{dX} = D\frac{c_1 - c_2}{\delta}.$$

Если поверхность диффузии равна s $см^2$ то

$$v_д = \frac{Ds(c_1 - c_2)}{\delta}.$$

Найдем выражение для экспериментально определяемой константы скорости реакции в случаях, когда диффузия является определяющей стадией процесса. Пусть c_1 — концентрация вещества в объеме V *л* раствора, c_2 — концентрация вещества у поверхности твердой фазы (рис. 17).

Если за время dt через диффузионный слой пройдет dm вещества, то изменение концентрации в растворе (в объеме V *л*) будет равно

$$dc_1 = \frac{dm}{V}.$$

Скорость реакции, определяемая экспериментально по убыванию концентрации вещества в растворе, будет равна

$$v_э = -\frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dm}{dt} = \frac{v_д}{V}. \qquad (60)$$

Для необратимой реакции концентрация вещества у поверхности раздела $c_2 \approx 0$, как, например, это имеет место для концентрации ионов водорода при растворении металлов в кислотах. Тогда

$$v_э = \frac{v_д}{V} = \frac{Ds}{V\delta} c_1. \qquad (61)$$

Таким образом, если скорость стационарного процесса определяется скоростью диффузии, то реакция всегда будет идти по первому порядку независимо от истинного, а экспериментальная константа скорости реакции будет равна

$$k_э = \frac{Ds}{V\delta}.$$

Как видно из последнего равенства, экспериментальная константа скорости реакции является величиной сложной, зависящей от величины поверхности раздела s, объема раствора V и толщины диффузионного слоя δ.

В зависимости от условий перемешивания жидкости толщина диффузионного слоя может меняться в значительных пределах. Так, например, в условиях опыта, схематически изображенного на рис. 23, толщина диффузионного слоя равна высоте трубки l. При наличии конвекции, а тем более перемешивания, толщина диффузионного слоя резко уменьшается, стремясь в пределе к некоторой постоянной величине (неподвижный пристенный слой), не поддающейся непосредственному экспериментальному определению.

Увеличение экспериментальной константы скорости в зависимости от перемешивания является свидетельством диффузионного характера процесса. Однако отсутствие изменения экспериментальной константы скорости при увеличении скорости движения жидкости еще не является окончательным доказательством чисто кинетического характера процесса. Толщина диффузионного слоя может быть величиной порядка 0,02—0,05 *мм* и меньше, и для заметного изменения ее размера требуется достижение очень больших скоростей движения жидкости. К тому же уменьшение толщины диффузионного слоя, как показывает опыт, замедляется с возрастанием скорости перемешивания.

Экспериментально наблюдаемые скорости многих процессов определяются скоростью стационарного диффузионного потока и подчиняются уравнениям (60) или (61). Так, например, скорость растворения в воде бензойной кислоты, хлористого свинца,

уксусноксислого серебра и ряда других кристаллов может быть выражена уравнением

$$\frac{dc}{dt} = ks\,(c_{нас} - c),$$

где $c_{нас}$ — концентрация насыщения, а k — константа, имеющая близкое значение для различных веществ при одних и тех же скоростях перемешивания.

Скоростью стационарного диффузионного потока определяется скорость таких процессов, как растворение некоторых металлов (магния, марганца) в кислотах, растворение мрамора и окиси магния в кислотах, скорость взаимодействия йода, растворенного в KJ, с металлами Hg, Cd, Zn Cu, Ag. Наконец, явления поляризации при электролизе во многих случаях непосредственно зависят от скорости стационарного диффузионного потока.

Для процессов, лимитируемых дуффузией, характерны малые значения величины энергии активации порядка 2000—7000 *кал/моль* (в растворах). Температурный коэффициент диффузии $\frac{D_{T+10}}{D_T}$ колеблется в пределах 1,1—1,5, при этом чем меньше коэффициент диффузии вещества D, тем больше температурный коэффициент диффузии.

Полагая, что толщина диффузионного слоя не зависит от температуры, для температурного коэффициента константы скорости реакции получим

$$\frac{d\ln k_э}{dT} = \frac{d\ln D}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

откуда энергия активации Аррениуса для $T = 300°$ К при

$$\frac{D_{T+10}}{D_T} = 1{,}5$$

равняется 7250 *кал*. При значении температурного коэффициента 1,3 энергия активации равна 4600 *кал*.

Рассмотрим кинетические зависимости в тех случаях, когда константы скоростей диффузии и химического превращения соизмеримы между собой. Количество веществ, доставляемое 1 $см^2$ поверхности в единицу времени посредством диффузии, равно

$$P = \frac{D}{\delta}(c_1 - c_2) = \beta\Delta c,$$

где $\beta = \frac{D}{\delta}$ константа скорости диффузии, δ — толщина диффузионного слоя.

Предположим для простоты, что реакция у поверхности раздела протекает по первому порядку. Если c_2 — концентрация ве-

щества у поверхности, c_1 — в объеме, то скорость химического превращения у поверхности раздела

$$-\frac{dc_2}{dt}=kc_2.$$

Естественно, что непосредственно экспериментальным путем c_2 определить нельзя.

Скорость всего процесса в целом равна скорости отдельных его этапов: диффузии или скорости реакции

$$\beta(c_1-c_2)=kc_2=v_э=-\frac{dc_1}{dt}, \tag{62}$$

где $v_э$ — экспериментально определяемая по изменению концентрации в единице объема раствора скорость реакции. Концентрацию у поверхности раздела c_2 непосредственно измерить нельзя, но можно вычислить из уравнения (62)

$$c_2=\frac{\beta c_1}{k+\beta}.$$

Подставляя в уравнение (62) вместо c_2 ее значение, получим

$$-\frac{dc_1}{dt}=\beta(c_1-c_2)=\beta\left(c_1-\frac{\beta c_1}{k+\beta}\right)=\frac{k\beta}{k+\beta}c_1=k_э c_1.$$

Экспериментально определяемая константа скорости *

$$k_э=\frac{k\beta}{k+\beta} \tag{63}$$

является величиной сложной, зависящей как от константы скорости химического превращения k, так и от константы скорости диффузии. Из уравнения (63) следует, что

$$\frac{1}{k_э}=\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta},$$

т. е. что «сопротивление» суммарного процесса в целом равно сумме «сопротивлений» кинетического и диффузионного этапов.

Примером реакции, кинетика которой протекает в соответствии с уравнением (63), является горение угля при температурах ниже 1100° С, начиная с 600—700° С.

Если химическая реакция протекает не по первому порядку, то зависимость между константами скорости диффузии и химического превращения будет более сложной, и решение конечных уравнений потребует применения графических методов.

§ 24. Диффузионная кинетика при нестационарном состоянии диффузионного потока

Для нестационарного состояния диффузионного потока вид зависимости скорости диффузии от градиента концентрации мо-

* Уравнение (63) может служить простейшим примером константы скорости процесса, идущего в переходной области.

жет быть различным для различных условий протекания диффузионных процессов. Рассмотрим два типа нестационарных диффузионных процессов: диффузия из раствора постоянной концентрации в бесконечно длинный столб растворителя и диффузия из бесконечно длинного столба раствора в бесконечно длинный столб растворителя.

Первый случай диффузии выполняется в таких процессах, как, например:

а) диффузия из насыщенного раствора в растворитель, или растворение кристаллов в отсутствии перемешивания; при отсутствии перемешивания и достаточно большом объеме растворителя концентрация раствора у поверхности кристаллов постоянна (насыщенный раствор);

б) диффузия кислорода воздуха в раствор или же в металлы (сталь, железо) при процессах окалинообразования;

в) диффузия воды в твердые тела — стекла, иониты.

Для этих процессов граничными условиями будут

$$c = c_0 \text{ при } X < 0 \text{ для всех } t,$$
$$c = 0 \text{ при } X > 0 \text{ для } t = 0,$$
$$c = f(X, t) \text{ для } X > 0 \text{ и } t > 0.$$

Решение уравнения Фика для этого случая имеет вид

$$c = c_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} I\right), \tag{64}$$

где c_0 — концентрация вещества в растворе, c — концентрация вещества в растворителе на расстоянии x от диффузионной границы к моменту времени t, I — интеграл вероятности

$$I = \int_0^y e^{-y^2} dy,$$

причем

$$y^2 = \frac{X^2}{4Dt}.$$

Интеграл вероятности может быть разложен в ряд, что дает

$$c = c_0\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{X}{\sqrt{4Dt}} - \frac{X^3}{1!3\left(\sqrt{4Dt}\right)^3} + \ldots\right)\right]. \tag{65}$$

Из уравнения (65) найдем выражения для скорости диффузии u_x, скорости изменения концентрации в слое v_X и скорости перемещения слоя заданной концентрации v_c

$$v_c = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c.$$

На рис. 24 показаны расстояния x_1, x_2, x_3 и x_4, на которых по прошествии промежутков времени t_1, t_2, t_3 и t_4 концентрация диффундирующего вещества достигает заданного значения c.

Скорость перемещення слоя заданной концентрации характеризует измененне во времени расстояния до диффузионной границы, на котором концентрация достигла заданного значения c. Ограничиваясь в уравнении (65) первым членом разложения, получим

$$v_{д}=\frac{c_0 D}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (66)$$

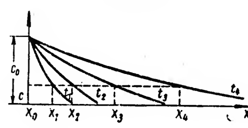


Рис. 24.

Количество вещества Q, прошедшее за время t через 1 $см^2$ поверхности раздела, найдем, проинтегрировав (66) от 0 до t,

$$Q=\int_0^t \frac{c_0 D dt}{\sqrt{\pi D t}}=2c_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Аналогично из (65), ограничиваясь первым членом разложения

$$c=c_0-\frac{2c_0 X}{\sqrt{4\pi D t}},$$

найдем

$$v_X=\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{X=a}=\frac{c_0 X}{t\sqrt{4\pi D t}}=\frac{c_0-c}{2t}.$$

Из уравнения (64)) следует, что при $c=\text{const}$

$$dc=\frac{2c_0}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{X_2}{4Dt}}\cdot d\left(\frac{X}{\sqrt{4Dt}}\right)=0.$$

Множитель, стоящий перед дифференциалом, не равен нулю, следовательно,

$$\frac{X}{\sqrt{4Dt}}=\text{const} \text{ и } \frac{X^2}{t}=A, \quad (IV,15)$$

где A — постоянная для данной концентрации c величина.

Уравнение (IV, 15) называется параболическим законом диффузии. Из (IV, 15) следует, что

$$v_c=\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_c=\frac{A}{2X}$$

или

$$v_c X = \frac{A}{2} = \text{const}.$$

Параболическому закону диффузии подчиняется кинетика процессов диффузии, сопровождающейся необратимой химической реакцией, как, например, образование окалины в сталях, газовая коррозия металлов, образование осадков в студнях и т. д. Видимой границей зоны реакции в таких процессах является граница образования новой фазы — фазы продукта реакции, как, например, граница окисла металла при образовании окалины, граница осадка при реакции осаждения в студнях и т. п. Эта граница находится на расстоянии X от места начала диффузии и перемещается во времени по параболическому закону. Расстояние X соответствует достижению ко времени t диффундирующим веществом (кислород, диффундирующий в металл; металл, диффундирующий в окисел металла; соль, образующая осадок с веществом, растворенным в студне, диффундирующая в студень и т. д.) концентрации, отвечающей стехиометрическому составу продуктов реакции, т. е. стехиометрически эквивалентной концентрации другого реагирующего вещества. Физически это означает, что при течении процессов нарастания слоя твердых продуктов реакции на исходном твердом теле (например, окалинообразование, процессы выщелачивания и т. п.) диффундирующий извне компонент потребляется в зоне реакции (граница раздела: исходная фаза — слой продуктов) и не пересекает ее потому, что его концентрация за зоной реакции практически равна нулю.

При образовании окалины толщина пленки X меняется по закону

$$X = \sqrt{At}.$$

Если в системе проходит реакция и диффузия является лимитирующей стадией, то экспериментально наблюденная скорость реакции $v_э$ будет определяться скоростью диффузионного потока

$$v_э = v_д = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Второй случай диффузии из бесконечно большого столба раствора в бесконечно длинный столб растворителя через резкую границу между ними в начале диффузии осуществляется в таких процессах, как диффузия радиоактивного изотопа в нерадиоактивный металл, диффузия иона из одной кристаллической решетки в другую (ион Ag^+ из Ag_2S в CuS), процессы ионного обмена с раствором, диффузия из ненасыщенного раствора в растворитель и т. п.

В подобных случаях мы имеем следующие граничные условия:

$$c=c_0 \text{ при } t=0 \text{ и } X<0,$$
$$c=0 \text{ при } t=0 \text{ и } X>0,$$
$$c=f(X,\ t) \text{ при } t\neq 0.$$

Распределение концентраций для этого случая диффузии показано на рис. 25. Решение уравнения Фика будет иметь вид

$$c=\frac{c_0}{2}\left(1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^y e^{-y^2}dy\right). \qquad (67)$$

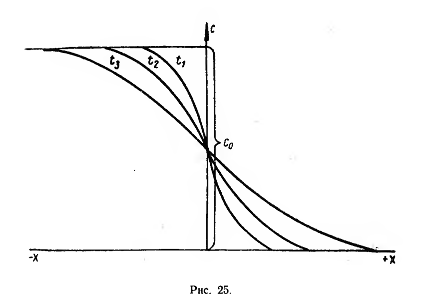


Рис. 25.

Формула (67) отличается от (64) только множителем $\frac{1}{2}$, следовательно, для этого случая диффузии справедливы все положения, рассмотренные в предыдущем разделе, с тем только отличием, что множитель c_0 должен быть заменен на $\frac{c_0}{2}$.

§ 25. Кинетика реакций в твердой фазе

Изучение кинетики реакций, в которых участвуют твердые вещества, имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Большинство реакций, имеющих значение для техники, протекает с участием твердых веществ. Достаточно указать на такие промышленные процессы, как получение катализаторов для гетерогенного катализа, агломерация руд, производство керамических изделий, огнеупоров, цемента, металло-

керамики, цементация стали, получение нитей для ламп накаливания и т. д.

Однако единой общепризнанной теории кинетики твердофазных реакций еще не существует. Объясняется это сложностью реакций между твердыми телами. Реакции с участием твердых веществ могут лимитироваться не только скоростью химического превращения или диффузии твердых фаз, но могут протекать и через газовую фазу. Так, например, взаимодействие сульфидов с окислами металлов протекает с участием газообразного кислорода, образующегося при разложении окисла.

Кинетика процесса этих реакций определяется участием газообразных веществ. На примерах ряда реакций: взаимодействие окиси свинца с сернокислой медью, металлической меди с сульфатом цинка, сульфида цинка с окисью меди — показана возможность их протекания при относительно больших расстояниях между зернами, исключающих наличие непосредственного контакта между ними.*

При классификации реакций в твердой фазе целесообразно в основу ее положить процессы, лимитирующие скорость всего процесса в целом. В связи с этим твердофазные реакции можно подразделить на три класса.**

1. Лимитируемые скоростью химического превращения твердых веществ, как, например, реакции диссоциации, процессы полиморфных превращений и т. д.

2. Лимитируемые диффузией. К ним относится большинство твердофазных процессов, протекающих при достаточной толще диффузионного слоя продукта реакции на частицах какого-либо реагента.

3. Лимитируемые испарением или возгонкой. Скорость таких реакций зависит от упругости пара и размера частиц. К подобным реакциям относятся некоторые процессы образования шпинелей, сульфидов, взаимодействие основного окисла с кислотным и т. п.

Большинство твердофазных реакций протекает через ряд последовательных стадий. Независимо от соотношения исходных веществ состав первичного продукта один и тот же, например:

Исходные соединения	Первичные промежуточные продукты
CaO, Al_2O_3	$CaO \cdot Al_2O_3$
MgO, Al_2O_3	$MgO \cdot Al_2O_3$
CaO, SiO_2	$2CaO \cdot SiO_2$
MgO, SiO_2	$2MgO \cdot SiO_2$

В ряде случаев твердофазные реакции катализируются продуктами реакции. Автокаталитически протекает термический

* М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, В. В. Печковский. ЖПХ, 27, 273, 1954; 28, 543, 1955.

** М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг. ЖПХ, 24, 37, 1951.

распад окиси ртути, причем каталитическими свойствами обладает только ртуть, образовавшаяся из окисла, но не ртуть, внесенная извне. Автокаталитически разлагаются оксалаты никеля и кальция в вакууме. Однако, если прервать реакцию и продукты выдержать 75 часов при комнатной температуре, то разложение продукта пойдет с такой же скоростью, как и исходных веществ. Это свидетельствует о том, что каталитическим действием обладают неустойчивые, метастабильные состояния. Метастабильные модификации обладают большой химической активностью и, как правило, большей реакционной способностью.

Экспериментально установлено влияние скорости получения препарата на скорость его последующего химического превращения. Так, чем больше скорость получения двуводного оксалата никеля из сернокислого никеля и щавелевой кислоты, тем больше и скорость термического разложения оксалата. Перманганат аммония, полученный быстрым охлаждением раствора, взрывает при последующем нагреве до 78° С. Тот же препарат, полученный изотермическим испарением раствора, при последующем нагреве медленно разлагается, но не взрывает. Старение препаратов оксалата свинца приводит к появлению четких линий на дебаеграммах. Параллельно со старением кристаллов растет скорость реакций: скорость растворения, скорость разложения, восстановления водородом, скорость твердофазных реакций. Скорость реакции растет также с измельчением, что экспериментально установлено для скорости дегидратации пятиводной сернокислой меди, термического разложения перманганатов, углекислого кадмия, оксалата свинца, гидрата окиси магния, перхлората аммония и ряда других реакций. При этом степень дисперсности почти не влияет на скорость термического разложения свежеполученных кристаллов.

У состарившихся препаратов измельчение вызывает рост скорости реакций, но в меньшей степени, чем рост поверхности. Объясняется это наличием у кристаллов внутренней поверхности (микротрещины, блоки), которая может значительно превышать внешнюю. Свежеприготовленные кристаллы имеют особенно много дефектов в кристаллической решетке, исчезающих при рекристаллизации в процессе старения.

Наличие метастабильных фаз может влиять не только на скорость реакции, но и на положение равновесия. Известно, что метастабильные фазы обладают избыточной свободной энергией. Так, например, вальцованная никелевая жесть обладает избытком свободной энергии в 3230 *кал/моль* по сравнению с рекристаллизованным никелем, порошкообразная медь — в 1380 *кал/моль* по сравнению с массивной. По мере старения препаратов карбоната никеля свободная энергия диссоциации изменяется на 6700 *кал/моль*, энергия диссоциации карбоната цинка может меняться в зависимости от условий его приготовления на 3400 *кал/моль*. Следует учесть, что изменению изобарно-изотер-

мического потенциала на несколько килокалорий на моль соответствует изменение константы равновесия в десятки и сотни раз.

На ряде веществ экспериментально установлен параллелизм между величиной теплоты растворения и кристаллическим состоянием вещества. Так, падению теплоты растворения образцов окиси кадмия, прокаленных при различных температурах, сопутствовал рост величины кристаллов со 190 до 2500 Å и больше, рост теплот растворения в солянокислом растворе треххлористого йода различных препаратов металлического никеля оказался связанным с увеличением степени дисперсности и аморфности материала.

Для твердофазных реакций, протекающих без участия газообразных фаз, в частности реакций термического разложения, специфической особенностью является локализация процесса в пределах реакционной зоны между исходным твердым веществом и продуктами реакции. Скорость реакции пропорциональна величине реакционной зоны в каждый данный момент времени. В свою очередь последняя зависит от числа зародышей и поверхности каждого из них. Иначе говоря, реакция протекает только на поверхности раздела фаз и скорость реакции пропорциональна величине поверхности раздела.

Следует различать два типа твердофазных реакций. Реагировать могут две твердые фазы, обе меняясь. Здесь реакция протекает с поверхности каждой фазы в ее объем, реагирует смесь кристаллов, и реакция идет с поверхности кристаллической частицы в ее объем. Если реагирует одно вещество, превращаясь в другое, как, например, в некоторых реакциях разложения или полиморфных превращений, то реакция тоже протекает на поверхности зародышей образующейся фазы, но здесь зародыши новой фазы образуются в объеме первоначальной фазы. Закономерности течения этих двух типов реакций различны. Для реакций первого типа, если число зародышей постоянно, скорость реакции сначала растет, до тех пор пока зародыши не станут пересекаться, после чего реакционная поверхность начнет уменьшаться и скорость реакции падает.

Обозначим через X — количество прореагировавшего вещества, a — начальное количество вещества, σ — реакционная поверхность каждого зародыша. Скорость реакции в начальный период

$$\frac{dx}{dt} = k'\sigma.$$

Но σ имеет размерность площади $[L]^2$, а объем реагирующего вещества, пропорциональный массе, размерность $[L]^3$. Следовательно, реакционная поверхность каждого зародыша при постоянстве их числа пропорциональна массе в степени $^2/_3$.

$$\sigma = k''x^{2/3}, \quad \frac{dx}{dt} = kx^{2/3},$$

$$x = \text{const}\cdot t^3, \quad \sigma = \text{const}\cdot t^2.$$

Таким образом, для начального периода скорость пропорциональна массе в степени $^2/_3$, общее количество прореагировавшего вещества — кубу времени, а величина поверхности зародышей — квадрату времени. Начиная с момента, когда зародыши начнут пересекаться, скорость реакции будет определяться массой непрореагировавшего вещества:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2/3}, \quad kt = a^{1/3} - (a-x)^{1/3},$$
$$x = a - (a^{1/3} - kt)^3.$$

Последнее уравнение справедливо для реакций разложения перманганата калия, углекислых солей серебра, цинка, кальция и других реакций разложения кристаллов, в которых реакция возникает сразу по всей поверхности. Это наблюдается не всегда. Если скорость образования зародышей новой фазы относительно невелика, то зародыши новой фазы образуются в объеме исходной фазы. Если число их постоянно, то общая поверхность реакционной зоны будет расти пропорционально квадрату времени по закону

$$S = k''N_0t^2,$$

где S — поверхность, N_0 — число зародышей, k'' — коэффициент пропорциональности.

Обозначим через α долю прореагировавшего вещества за время t, через $1-\alpha$ — долю оставшегося исходного вещества. Скорость реакции, т. е. уменьшение количества исходного вещества в единицу времени, будет пропорциональна количеству этого вещества (аналогично уравнению скорости гомогенных реакций) и величине поверхности реакционной зоны.

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k''S(1-\alpha) = k(1-\alpha)N_0t^2.$$

После интегрирования с учетом, что при $t=0$, $\alpha=0$

$$\alpha = 1 - e^{kt^3}.$$

Если число зародышей переменно, но скорость их роста постоянна, то число их будет увеличиваться во времени по закону

$$N = k't^m,$$

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k''Nt^2(1-\alpha) = kt^{m+2}(1-\alpha). \quad (68)$$

Интегрирование уравнения (68) дает с учетом того, что при $t=0$, $\alpha=0$ и $\text{const}=0$

$$\alpha = 1 - e^{kt^n}, \quad (IV,\ 16)$$

где $n = m + 3$, $n \geqslant 3$. Если k мало, то уравнение (IV, 16) можно разложить в ряд

$$\alpha = 1 - e^{kt^n} \approx kt^n.$$

Последнее уравнение имеет тот же вид, что и уравнения диффузионной кинетики, но с другим численным значением n. Если диффузия протекает в бесконечный или полубесконечный столб вещества и сопровождается необратимой химической реакцией, то, как было показано (см. § 24, формулу IV, 15), количество прореагировавшего вещества растет по параболическому закону

$$\alpha = kt^{\frac{1}{2}}.$$

Так, например, по параболическому закону идет реакция (при 800—890°)

$$BaCO_3 + SiO_2 \rightarrow BaSiO_3 + CO_2.$$

При стационарной диффузии количество вещества Q, прошедшего через поверхность раздела (т. е. прореагировавшего) за время t, равно

$$Q = \int_0^t dm = \int_0^t D \frac{c_1 - c_2}{\delta} dt = \text{const} \cdot t,$$

$$\alpha = kt.$$

Таким образом, при диффузионной кинетике n меняется от половины до единицы $\frac{1}{2} \leqslant n \leqslant 1$.

Если даже приближенно нельзя считать диффузионное пространство бесконечным или полубесконечным, то n может принимать различные значения меньше единицы. Например, реакция термического разложения перхлората аммония имеет n от 0,5 до 0,98. Во многих случаях термического разложения, особенно у взрывчатых веществ, может наблюдаться цепной механизм. Для подобных реакций характерен значительный период индукции с последующим очень быстрым нарастанием скорости. Формальным признаком таких реакций является пропорциональность скорости реакции доле прореагировавшего вещества

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha, \quad \alpha = Ce^{kt}, \quad \frac{d\alpha}{dt} = C_1 e^{kt}, \qquad \text{(IV,17)}$$

где κ, C и C_1 — постоянные.

Механизм цепных реакций и их особенности рассматриваются в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.

П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., Госстройиздат, 1961.

В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд-во Томского ун-та, 1958.
П. П. Будников, А. С. Бережной. Реакции в твердых фазах. М., Промстройиздат, 1949.
Ж. Дюкло. Диффузия в жидкостях. М.—Л., ГОНТИ, 1939.
В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1952.
А. Б. Здановский. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Л., Госхимиздат, 1956.
Проблемы кинетики и катализа, V. Методы изучения катализаторов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты. М.—Л., Госхимиздат, 1954.
Р. Баррер. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ, 1948.
Б. И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.
С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960.
Кинетика и катализ. Сб. под ред. Л. А. Николаева. М., Изд-во АН СССР, 1960.
С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.
О. К. Ботвинник. Физическая химия силикатов. М., Промстройиздат, 1955.
Д. И. Орочко. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. М.—Л., Гостоптехиздат, 1951.
Т. С. Ростовцев. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956.
Гетерогенные химические реакции. Минск, Изд-во высшего образования БССР, 1961.
С. А. Казеев. Кинетика в приложении к металловедению. М., Оборонгиз, 1956.
Скорость окалинообразования на металлах и сплавах. Л., Изд-во ЛГУ, 1957.
Т. Викерстаф. Физическая химия крашения. М., Гизлегпром, 1956.

ГЛАВА V

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 26. Фотохимические реакции

Фотохимическимн называются реакцнн, ндущне под действием света. Фотохимнческн активным является только свет, поглощаемый реагнрующим веществом. При отсутствии поглощеиия электромагиитых колебаинй фотохимическне реакцин, естествеиио, ндти не могут. Поглощение энергии электромагиитных колебанний может ие только повышать эиергию молекул, активируя нх, ио и приводнть к днссоцнации молекул на атомы или радикалы.

На рнс. 26 показаиы потеициальиые кривые иормальиой *а* н возбуждеиной *б* молекулы. По оси ордииат отложеиа потенцнальиая эиергня, по оси абсцисс расстояиня между ядрами, *D* — энергня днссоциации. Согласно прннцнпу Франка — Кондоиа, возбуждеиие электронных уровией совершается иастолько быстро, что за это время ядра не меияют своего положеиня. Это означает, что переход совершается от точкн *A* (илн *B*) потенцнальиой кривой иормальной молекулы к расположеииой вертикально над ней точке *A′* (или *B′*) потенциальной кривой возбуждеииой молекулы. Нетрудио виндеть, что электроииое возбуждеиие умеиьшает прочность молекулы. Равновесное расстояние между ядрамн увеличнвается, а энергия днссоциацни в возбуждеиином состоянии умеиьшается. При переходе из точки *B* в точку *B′*, лежащую выше асимптоты, энергия молекулы стаиовнтся больше энергни днссоцнацин и молекула днссоциирует.

Иногда возбуждениая молекула может не нспытывать инкакнх химнческих измеиеиий, освобождая эиергию при возвращеиин в осиовиое состоянне излучеиием (флуоресцеиция или фотолюминесценция). При этом излучаемый квант как правило меиьше поглощенного, т. е. излученне флуоресцеицни лежнт в более длиниоволновой областн, чем поглощенный свет (правило Стокса). В завнсимости от хнмнческой природы вещества под влнянием света в молекулах могут протекать

различные химические превращения, что приводит к наличию различных типов фотохимических реакций. Фотохимические реакции можно классифицировать следующим образом.

1. Реакции фотораспада (фотодиссоциации), в которых вещество под влиянием света распадается на радикалы (атомы) или ионы.

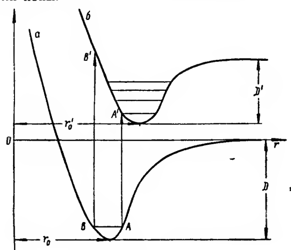


Рис. 26.

а) Фотолиз на радикалы (атомы), например распад диазосоединений с выделением азота под действием ультрафиолетовых волн

$$Ar—N{=}N—X + h\nu \rightarrow Ar—X + N_2,$$

где Ar — ароматический остаток молекулы, распад молекул хлора на атомы

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl,$$

распад йодистого метила

$$CH_3I + h\nu \rightarrow CH_3 + I,$$

фотолиз метилкетонов RCH_3CO с образованием ацетила CH_3CO

$$RCH_3CO + h\nu \rightarrow R + CH_3CO.$$

б) Фотолиз на ионы (фотоионизация), как, например, окрашивание под влиянием света лейкокарбинолов, лейкоцианидов, лейкосульфидов трифенилметановых красителей, переходящих в спиртовых растворах из бесцветного неэлектролита в окрашенный электролит

$$Ar_3C—R + h\nu \rightarrow Ar_3C^+ + R^-,$$

или фотоионизация галоидных солей таллия

$$TlCl + h\nu \rightarrow Tl^{+} + Cl^{-}.$$

2. Реакции фотоперегруппировки.

а) Реакции фотоизомеризации, например превращение под действием ультрафиолетового света транс-формы азобензола и стильбена в цис-форму

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5\ (\text{транс}) + h\nu \rightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5\ (\text{цис})$$

$$C_6H_5(H)C{=}C(H)C_6H_5\ (\text{транс}) + h\nu \rightarrow C_6H_5(H)C{=}C(H)C_6H_5\ (\text{цис})$$

б) Реакции фототаутомеризации, как, например, превращение *о*-нитробензальдегида в *о*-нитробензойную кислоту

$$C_6H_4(NO_2)(CHO) + h\nu \rightarrow C_6H_4(N{=}O)(COOH)$$

3. Реакции фотоприсоединения.

а) Реакции фотодимеризации, идущие по схеме

$$A + A + h\nu \rightarrow A_2,$$

например образование в растворе антрацена молекул диантрацена, распадающихся в темноте вновь на одиночные молекулы.

б) Реакции фотооксидирования, присоединения кислорода

$$A + O_2 + h\nu \rightarrow AO_2,$$

например образование бензойной кислоты и перекисных соединений при освещении толуола в присутствии кислорода светом с длиной волны 300—240 *ммк* или образование гидроперекиси бензоила из бензойного альдегида.

в) Реакции фотогидролиза, как, например, фотогидролиз красителей при деструктивном их выцветании.

4. Реакции фотопереноса электронов.

а) Реакции фотоокисления. Фотоокислению могут подвергаться молекулы и ионы — органические и неорганические. Роль реакций фотоокисления исключительно велика, так как природный фотосинтез вероятнее всего начинается с фотоокисления воды, сопряженная же темновая реакция — восстановление углекислого газа до углеводов.* К реакциям фотоокисления относят-

* Под темновыми реакциями понимают вторичные (обычные — нефотохимические) реакции, в которых свет не принимает участия, следующие после фотохимической реакции.

ся реакции фотоокисления воды ионами переменной валентности, т. е. разрушение гидратированных комплексов по схеме

$$M^{n+} \cdot H_2O + h\nu \rightarrow M^{(n-1)+} + H^+ + OH,$$

фотоокисление воды в растворах

$$A + H_2O + h\nu \rightarrow H^+ + A^- + OH,$$

где A — акцептор электронов;

фотоокисление ионов Cl^-, OH^-, $SO_3{}^{2-}$, Fe^{2+},$RCOO^-$ и других, например по схеме

$$Cl^- \cdot H_2O + H^+ + h\nu \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O,$$

фотоокисление ароматических соединений и красителей (эозина, флуоресцеина, метиленового фиолетового и других), как, например, фотоокисление дифениламина

$$(C_6H_5)_2 NH + h\nu \rightarrow (C_6H_5)_2 NH^+ + e \rightarrow$$

$$(C_6H_5)_2 N + H^+ + e \rightarrow (C_6H_5)_2 N + \frac{1}{2} H_2$$

или фотоокисление (выцветание) хлорофилла

$$Chl + Fe^{3+} + h\nu \rightarrow Chl + H^+ + Fe^{2+}$$

и ряд других реакций.

б) Реакции фотовосстановления, например фотовосстановление воды

$$H_2O + D + h\nu \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- + D^+ ,$$

где *D* — донор электрона; фотовосстановление красителей, как обратимое выцветание водного подкисленного раствора тионина или метиленового голубого, с образованием лейкоформы красителя

$$A + Fe^{2+} + h\nu \rightarrow A^- + Fe^{3+},$$

$$2A^- + 2H^+ \rightleftarrows H_2A + A.$$

Здесь A — молекула красителя, H_2A — ее лейкоформа.

5. Фотосенсибилизация (очувствление). Если в результате возбуждения молекул одного вещества при облучении светом энергия может перераспределиться (может быть передана молекулам другого вещества), то последние смогут реагировать, хотя бы они и не поглощали света в данной области спектра. Например, так происходит фотохимическая диссоциация йодистого метила в бензольном растворе в присутствии молекул нафталина

$$2Napht^*. + 2CH_3J \rightarrow 2CH_3 + 2J + 2Napht. \rightarrow$$

$$C_2H_6 + J_2 + 2Napht,$$

где Napht.* — фотохимически возбужденные, Napht. — не возбужденные молекулы нафталина; фотохимическое разложение йодистого этилена в присутствии йода

$$J_2 + h\nu \rightarrow 2J,$$
$$J + C_2H_4J_2 \rightarrow J_2 + C_2H_4J,$$
$$C_2H_4J \rightarrow C_2H_4 + J,$$
$$2J + M \rightarrow J_2 + M,$$

где M — инертная частица (см. § 13); реакции разложения или окисления содержащих водород веществ (углеводороды), сенсибилизированных ртутью,

$$Hg^* + RH \rightarrow Hg + R + H,$$
$$Hg^* + 2C_3H_8 + O_2 \rightarrow Hg + H_2 + (C_3H_7)_2OO.$$

В результате фотосенсибилизации могут протекать фотосенсибилизированное окисление, фотосенсибилизированное восстановление и фотосенсибилизированный перенос электронов. В ряде случаев фотосенсибилизатор может обратимо меняться.

Скорость фотохимических реакций не зависит от температуры, так как определяется вероятностью поглощения квантов света молекулами исходных веществ. Температурный коэффициент фотохимических реакций может быть обусловлен как вторичными процессами, так и тем, что с повышением температуры обратные реакции могут ускоряться в большей степени, чем прямые. Это приводит к тому, что температурный коэффициент фотохимических реакций может быть больше, меньше или равен единице, как это видно из табл. 12.

Таблица 12

Реакция	Температурный коэффициент	Интервал температур, °C
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	1,48	160—218
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	1,21	11—60
$3O_2 \rightarrow 2O_3$	1,00	—180+18
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	1,00	0—78
$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$	1,00	150—175
$Cl_2 + SO_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	0,88	291—372
Выцветаиие циановых красителей в коллодиоиной плеике	1,04—1,08	60—120
Выцветание кристаллнческого фиолетового в целлофаие	1,03—1,05	—40+60

Фотохимические процессы описываются законами Ламберта—Бера, Вант-Гоффа и Эйнштейна.

Если рассматривать поглощение света как взаимодействие фотонов с молекулами поглощающего вещества, то относи-

тельиое ослаблеиие света при поглощеиии, т. е. отиосительиое уменьшение чнсла фотонов J_λ при длние волиы λ, пропорционально колнчеству молекул, содержащихся в элемеитарном объеме толщииой dx с площадью поперечиого сечения 1 $см^2$.

$$-\frac{dJ_\lambda}{J_\lambda}=kndx, \quad (69)$$

где n — число молекул в 1 $см^3$, k — коэффицнент пропорциональностн, завнсящий от природы вещества н называемый молекулярным коэффнцнентом поглощеиня. Еслн отнестн коэффнциент поглощення к 1 $г \cdot моль/л$, обозиачив его через ε, то очевндно, что

$$\varepsilon c=kn, \quad (70)$$

где ε — моляриый коэффнцнеит поглощеиия. Интегрнруя (69) в пределах от x_1 до x_2 для слоя коиечной толщнны $l=x_1-x_2$, с учетом (70) получнм измененне иитеиснвиости выходящего света I по сравненню с падающнм

$$\ln\frac{I}{I_0}=e^{-\varepsilon cl}, \quad (71)$$

представляющее собой обычное выраженне закона Ламберта — Бера. На практнке вместо натуральных логарнфмов пользуются десятичнымн

$$\lg\frac{I}{I_0}=e^{-\varepsilon_1 cl},$$

где ε_1 — десятнчный молярный коэффициент поглощения, называемый коэффнцнеитом погашеиия (экстиикции). Очевндио, что

$$\varepsilon_1=0{,}43\varepsilon, \quad \varepsilon=6\cdot 10^{20}k.$$

По закону Вант-Гоффа скорость реакцнн пропорциональна «скорости» поглощення световой эиергин. Энергия светового потока A, поглощаемая слоем ежесекундно, равна I_0-I, а за время dt соответственно $(I_0-I)\,dt$, что с учетом (71) дает

$$A=I_0-I=I_0(1-e^{-\varepsilon cl}),$$
$$-dc=bAdt=bI_0(1-e^{-\varepsilon cl})dt,$$
$$-\frac{dc}{dt}=bI_0(1-e^{-\varepsilon cl}). \quad (72)$$

Уравиение (72) представляет собой математическое выражеиие закона Вант-Гоффа, b — коэффнцнент пропорциональности.

Основным закоиом фотохнмнн является закон эквивалентностн Эйнштейна (1912 г.), согласно которому каждый поглощенный фотон может вызвать изменение только

одной молекулы. Если поглощенная за некоторое время энергия монохроматического света равна A, то число поглощенных фотонов N_a равно числу «измененных» молекул N_m и закон квантовой эквивалентности запишется в виде

$$N_a = \frac{A}{h\nu} = N_m. \qquad (73)$$

Отношение числа прореагировавших молекул к числу молекул, поглотивших фотоны, называется квантовым выходом γ. Если бы каждый поглощенный фотон неизбежно вызывал химическое превращение молекулы, то квантовый выход должен был бы всегда быть равен единице. Однако возможны разнообразные физические процессы, приводящие к превращению поглощенной световой энергии в тепло, без химического изменения молекулы. Поэтому квантовый выход может быть меньше единицы.

§ 27. Особенности цепных реакций

Возникновение теории цепных реакций связано с тем, что теорией бинарных соударений невозможно объяснить ряд экспериментальных фактов:

1) ненормально высокий (значительно больше единицы) квантовый выход у ряда фотохимических реакций;

2) влияние размеров, формы и материала сосуда на скорость химических реакций;

3) несоответствие между экспериментальными и вычисленными по теории бинарных соударений значениями скорости реакции, экспериментально определенная скорость реакции значительно превышает вычисленную;

4) чувствительность реакции к ничтожным следам примесей, прекращающим или вызывающим реакцию (так, например, окисление окиси углерода или водорода прекращается, если упругость водяных паров в смеси становится меньше $10^{-4} - 10^{-5}$ *мм* рт. ст.);

5) наличие верхнего и нижнего пределов по давлению у ряда реакций, в частности во взрывных реакциях; при давлениях меньше нижнего или больше верхнего предельного реакция не идет, при промежуточных давлениях скорость реакции очень велика;

6) наличие периода индукции и последующее автоускорение реакции.

Принципиальное отличие цепных процессов от нецепных состоит в том, что в цепных реакциях активные частицы отличны от нормальных молекул не только энергетически, но и химически. Активными частицами в цепных реакциях являются атомы или свободные радикалы, образующиеся в процессе течения самой реакции. Концентрация атомов или свободных

радикалов в процессе прохождения реакции значительно отличается от равновесной. Например, в реакции образования воды из водорода и кислорода концентрация свободного гидроксила может доходить до 0,1% от количества исходных газов, превышая равновесную концентрацию реакции

$$H_2O \rightleftarrows H + OH$$

во много тысяч раз. К концу реакции свободные радикалы и атомы исчезают за счет реакций рекомбинации их в молекулы.

Схему цепной реакции можно представить следующим образом:

Нормальные I Активные + Нормальные II Продукты + Активные III
молекулы → частицы молекулы → реакции частицы →
→ Нормальные
молекулы.

В цепных реакциях нет равновесия между нормальными и активными частицами (I стадия), и поэтому концентрацию активных частиц по законам статистического распределения вычислить невозможно. Концентрация активных частиц меняется в процессе реакции, возрастая в начале реакции и убывая в конце реакции. Поэтому условие стационарности в цепных реакциях не выполняется, скорость возникновения активных частиц может быть как больше, так и меньше скорости их гибели.

Цепные реакции состоят из ряда параллельно-последовательных процессов с участием свободных радикалов. Всякое цепное превращение включает реакции трех типов.

Во-первых, *реакцию зарождения цепи*. Нормальная молекула распадается на атомы или радикалы, что связано с затратой значительной энергии, равной энергии диссоциации молекулы. Вследствие большой величины энергии активации самопроизвольный распад молекулы на атомы или радикалы маловероятен, и обычно зарождение цепи возможно при условии поступления энергии извне: в виде излучения при фотохимических реакциях ($H_2 + Cl_2 + h\nu \rightarrow 2HCl$), тепла в термических реакциях (местный разогрев в реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$), энергии химического взаимодействия, как, например, введение ничтожных следов (0,1 — 0,01%) паров натрия в реакции образования хлористого водорода из водорода и хлора в темноте, элетрической энергии и т. п. Количество энергии, необходимой для зарождения цепи, невелико, так как для возникновения цепного процесса достаточно образования незначительного количества свободных радикалов. Если радикалы возникли, то дальше цепной процесс развивается самопроизвольно.

Во-вторых, *реакцию развития цепи*. В этом процессе чередуются акты взаимодействия радикалов с молекулами, в результате чего образуются продукты реакции и новые радикалы.

В-третьих, *реакцию обрыва цепи.* Исчезают свободные валентности (атомы, радикалы) при рекомбинации радикалов в валентно-насыщенную молекулу или иным путем.

Цепи в реакциях развития могут быть разветвленными и неразветвленными. В неразветвленных цепных процессах каждый исчезающий радикал вызывает появление одного нового радикала. Это можно наблюдать в ходе реакции образования хлористого водорода.

$$\text{а)}\quad Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl \quad \text{или}$$
$$Cl_2 + Na \rightarrow NaCl + Cl$$
$$\text{б)}\quad Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \quad \text{и т. д.}$$
$$\text{в)}\quad H + H \rightarrow H_2$$
$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2.$$

В реакциях с разветвленными цепями каждый гибнущий радикал порождает несколько новых, количество активных частиц в процессе реакции лавинообразно возрастает, и скорость реакции увеличивается. Примером цепной разветвленной реакции может являться реакция окисления паров серы при 100—150° С

$$\text{а)}\quad S_8 \rightarrow \dot{S}_7 + \dot{S},$$
$$\text{б)}\quad \dot{S} + O_2 \rightarrow \dot{S}O + \dot{O}\cdot$$
$$\dot{O} + S_8 \rightarrow \dot{S} + \dot{S}O + S_6$$
$$\dot{S}O + O_2 \rightarrow SO_2 + \dot{O},$$
$$\text{в)}\quad \dot{S} + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$\dot{O} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
$$\dot{O} + SO_2 \rightarrow SO_3^{\bullet} \quad \text{и т. д.,}$$

где M — инертная молекула. Реакции с разветвлением могут идти со взрывом (гремучий газ) и относительно медленно при комнатной температуре (горение паров фосфора при низких давлениях) — так называемые *холодные пламена.*

Во всякой цепной реакции процесс может идти только при наличии промежуточных продуктов: атомов, радикалов, бирадикалов. Впервые на роль промежуточных продуктов в реакциях окисления указал в 1894 г. А. Н. Бах, развивший в 1896—1897 гг. перекисную теорию окисления.

Непосредственная реакция в процессе окисления водорода требует тройного соударения (что само по себе мало вероятно) и разрыва четырех прочных связей

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Согласно А. Н. Баху, процесс идет последовательно, с образованием перекисей как промежуточных этапов окисления

$$O{=}O \rightarrow -O{-}O- \text{ (разрыв 1 связи)}$$

$$H{-}H + -O{-}O- \rightarrow H{-}O{-}O{-}H \text{ (разрыв 1 связи)}$$

$$H{-}O{-}O{-}H + H{-}H \rightarrow H{-}O{-}H + H{-}O{-}H$$ (разрыв 2 связей, из которых одна — в перекиси — малопрочная).

Он экспериментально установил наличие перекисей в ходе медленного окисления различных веществ и объяснил явление сопряженного окисления образованием перекисей. С известными поправками его положения сохранили свое значение и до настоящего времени. Теория А. Н. Баха не объясняет, однако, откуда берется энергия разрыва связи при активировании кислорода. В 1905 г. Н. А. Шилов в теории сопряженных реакций показал, что энергия активации, необходимая для начала реакции, может быть получена за счет другой, сопряженной с первой, реакции.

Работы А. Н. Баха и Н. А. Шилова являлись основой, на которой развивалась цепная теория. Однако эти работы не могли объяснить всей специфики цепных реакций: наличие индукционного периода, влияние ничтожных следов примесей, формы и размеров сосуда на скорость реакции и т. п. Теория цепных реакций была создана в результате работы советской школы физико-химиков (Н. Н. Семенова и его учеников), проводимой начиная с 1926 г.

Всякое химическое превращение, как правило, идет по пути с наименьшей энергией активации. Ниже излагаются три возможных варианта течения реакций.

1. Реакция между валентно-насыщенными молекулами, например реакция

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ,$$

реакция мономолекулярного распада диметилового эфира и т. п. Реакции между валентно-насыщенными молекулами встречаются сравнительно редко и, как правило, протекают в газовой фазе. Это связано с большой энергией активации, обычно необходимой для разрыва связей в реагирующих молекулах.

2. Реакция между молекулой и ионом или двумя ионами (за исключением мгновенно протекающих реакций электростатического взаимодействия между двумя противоположно заряженными ионами). Этот тип реакций характерен для полярных молекул в жидких растворах.

3. Реакция между молекулой и радикалом или атомом, т. е. цепная реакция. Цепные реакции встречаются в газовой фазе (многие фотохимические, взрывные реакции, процессы горения и т. п.) и среди реакций в растворах (реакции окисления сульфидов, полимеризации, окисление углеводородов и т. д.).

В каждом конкретном случае реакция может пойти по одному из этих путей, в зависимости от того, какой из них в данных условиях наиболее энергетически выгоден.

В реакциях между валентно-насыщенными молекулами активные и инертные частицы находятся в статистическом равновесии, доля активных частиц $\frac{\nu'}{\nu}$ постоянная, и к реакции

применимо условие стационарности. Концентрация активных частиц может быть вычислена по законам статистического распределения.

Реакции между ионами и молекулами характеризуются тем, что в них участвуют активные частицы (ионы), образовавшиеся за счет процесса диссоциации. В этом случае доля активных частиц может быть как постоянной, так и увеличиваться в случаях автокаталитических ионных реакций. Однако условие стационарности процесса справедливо и для случая ионных реакций, так как дезактивация и в этом случае осуществляется за счет обмена энергией, а не путем химического акта. Концентрация активных частиц здесь также связана с общей концентрацией законами распределения.

В случае цепных реакций активные частицы возникают за счет самой реакции. Доля активных частиц $\frac{\nu'}{\nu}$ сначала увеличивается в процессе реакции, а затем уменьшается за счет процессов рекомбинации. Скорость цепной реакции зависит от соотношения скоростей образования и рекомбинации радикалов или атомов, условие стационарности не выполняется. Активация и дезактивация в цепных реакциях непосредственно не связаны между собой, хотя и в том и в другом случае радикалы принимают непосредственное участие.

Время жизни свободных радикалов обычно очень мало (порядка тысячных долей секунды) вследствие их высокой химической активности, приводящей к рекомбинации. Концентрация активных частиц — радикалов не может быть вычислена по законам статистического распределения, так как во время реакции значительно превышает равновесную. Однако в элементарных актах взаимодействия радикала с молекулой принимают участие не любые частицы, а энергетически активные. Энергия активации взаимодействия радикала с молекулой хотя и меньше энергии активации между молекулами, но не равна нулю. Поэтому скорость реакции в каждом из звеньев цепи связана с законами статистического распределения и может быть рассчитана по теории соударений. Реакция же в целом представляет собой сложный процесс образования и параллельного исчезновения радикалов, причем соотношение скоростей этих процессов может меняться в зависимости от условий: тип реакции, объем и форма сосуда, материал стенок, давление, температура, примеси и т. д.

§ 28. Атомы и радикалы

Как указывалось выше, цепные реакции идут при участии свободных атомов или радикалов. При изучении кинетики цепных реакций бывает необходимо знать их концентрации в процессе реакции. Атомы и радикалы являются как правило

чрезвычайно реакционноспособными частицами, легко рекомбинирующими в молекулы. Поэтому для получения атомов и радикалов, а также для измерения их концентрации, применяют специальные методы, позволяющие изучать эти высокоактивные, короткоживущие частицы.

Атомный водород можно получить в тлеющем разряде в водороде при давлениях 0,1—1 *мм* рт. ст. Рекомбинацию атомов водорода в молекулы можно замедлить, применяя низкое давление и плохо катализирующие стенки реактора. Так, при давлении 0,1 *мм* рт. ст. в стеклянном сосуде продолжительность жизни атомов водорода составляет около 1 *сек*. Можно получить атомный водород при помощи фотосенсибилизации — облучая кварцевой ртутной дугой водород, насыщенный парами ртути. Можно получить атомный водород фотохимическим разложением водородосодержащих молекул, например молекул йодистого водорода.

Атомы кислорода без примеси молекулярного кислорода получаются в высоковольтном разряде в парах воды, а также фотохимическим методом. Для получения атомов галоидов применяют фотохимическое разложение молекул, метод тлеющего разряда и метод реакции с парами натрия (см. § 27). Однако время жизни атомов галоидов значительно меньше, чем водорода и кислорода, составляя для атомов хлора время порядка 10^{-4} *сек*. Значительно шире набор методов получения свободных радикалов. Основные методы следующие.

1. Термическое разложение органических соединений, например разложение тетраметилсвинца при нагревании

$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4CH_3.$$

Аналогично возможно получение этильных и бензильных радикалов. Удобным источником радикалов являются йодиды, разлагающиеся при сравнительно невысоких температурах из-за малой прочности связи C—J

$$RJ \rightarrow R + J.$$

Радикалы образуются при распаде азосоединений, например CH_3 — при распаде азометана. CH_2 — при распаде диазометана:

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3 \rightarrow 2CH_3 + N_2.$$

Особенно легко распадаются различные перекиси, например перекись водорода, бензоила, тетралина и т. д.

$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH,$$

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5COO.$$

Перекиси нередко применяются как инициаторы образования радикалов при цепной полимеризации.

2. Фотохимическое разложение. При освещеиии паров H_2O_2 цииковой искрой образуется гидроксил, получающийся также при оптической диссоциации молекул воды, уксусной кислоты и др. При фотохимическом разложеиии алкилгалогеиидов обиаруживаются радикалы CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$, при освещеиии паров JCN алюмиииевой искрой образуется CN, при фотолизе паров $Hg(CH_3)_2$ радикал CH_3, при облучеиии паров ацетона в области 2000 Å радикалы CH_3 и $COCH_3$ и т. д. Особенио эффективеи метод флешфотолиза, в основе которого лежит получение мощного светового импульса за счет электрического разряда большой силы.

3. Метод диффузиоииых пламеи. Сущность метода состоит в том, что в трубку, через которую при высоком разряжеиии проходят галоидопроизводные различиых углеводородов, вводятся через сопло пары иатрия, разбавлеииые ииертным газом (азотом). У сопла поток атомов иатрия встречается с потоком органических молекул и при диффузии паров натрия происходит реакция

$$Na + RX \rightarrow NaX + R.$$

Если освещать прибор сбоку светом натриевой резоиансной лампы, то свет поглощается парами иатрия, и на экране за прибором можио видеть тень натриевого пара (рис. 27). По размерам тени на экраие можно определить скорость реакции образования радикалов. Таким путем можио получать радикалы CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др.

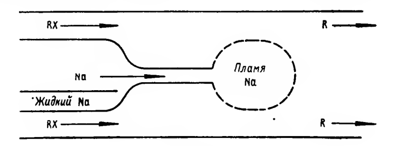


Рис. 27.

4. Реакции в электрическом разряде. При электрическом разряде в парах получаются самые различные радикалы. Так, электрический разряд в парах воды дает Н, О и ОН. Недостатком этого метода является иевозможиость получения даиного радикала без примеси других активиых частиц. Поэтому для получения алифатических радикалов применяют вариаит электроразрядного метода, по которому иепосредствеино в электрическом разряде получают атомы водорода и сразу же вводят их в реактор, содержащий олефииы, где и образуется

алифатический радикал за счет присоединения атома водорода к молекуле олефина.

5. Фотоперенос электронов. В этом процессе первичное воздействие кванта света сводится к фотопереносу электронов, причем одна частица окисляется, другая восстанавливается, как, например, при облучении щавелевокислых солей

$$C_2O_4^{2-},\ HOH + h\nu \rightarrow C_2O_4^{-} + H + OH^{-}.$$

Анион $C_2O_4^{-}$ представляет собой отрицательно заряженный ион-радикал, обладающий как окислительными, так и восстановительными свойствами:

$$C_2O_4^{-} - e \rightarrow 2CO_2,$$
$$C_2O_4^{-} + e \rightarrow C_2O_4^{2-}.$$

6. Окислительно-восстановительные процессы в растворах. Многие (но не все) окислительно-восстановительные процессы протекают через стадию одноэлектронного перехода. При наличии органических веществ и ионов переменной валентности это ведет к возникновению органических радикалов

$$V^{2+} + (C_6H_5)_3COH \rightarrow V^{3+} + OH^{-} + (C_6H_5)_3C,$$
$$Fe^{2+} + ROOH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + RO.$$

Подобные окислительно-восстановительные процессы могут происходить на электродах при пропускании через раствор тока. Например, при анодном окислении сульфита образуются ион-радикалы SO_3^{-}, которые рекомбинируя образуют анион дитионовой кислоты $S_2O_6^{2-}$ или при катодном восстановлении дурохинона при pH $\geqslant$ 9 ион-радикал дурохинона

O
CH_3 CH_3 + e → CH_3 CH_3
CH_3 CH_3 CH_3 CH_3
O O—

Взаимодействие молекулярного кислорода с дианиноном дурохинона дает два ион-радикала

O^{-} O^{-}
CH_3 CH_3 + O_2 → CH_3 CH_3 + O—O^{-}
CH_3 CH_3 CH_3 CH_3
O^{-} O

7. Радиационное (α, β, γ), рентгеновское излучение и ультразвуковые колебания также могут вызвать появление свободных радикалов.

Радикалы, полученные тем или иным путем, могут быть как относительно *стабильными* (трифенилметил, некоторые перекисные радикалы типа ROO, как пероксид изопропила, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, существующий в виде радикала не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии,

NO_2

N—Ṅ— —NO_2

NO_2

и другие), так и *лабильными* со временем жизни в тысячные доли секунды и меньше (метил, этил и т. п.). Увеличению времени жизни радикалов способствует глубокое охлаждение полученных радикалов (закалка), а также увеличение диаметра сосуда.

Для обнаружения радикалов и определения их концентрации применяют как прямые методы: спектроскопию, метод каталитической рекомбинации атомов на поверхности и другие, так и косвенные, при которых радикал или атом реагируют с образованием устойчивых молекул, концентрация которых и измеряется.

При спектроскопических измерениях используют как эмиссионную, так и абсорбционную спектроскопию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области. С помощью эмиссионного спектрального анализа в различных пламенах обнаружены радикалы CH, NH, OH, NO, PO, SO, BrO, CN, CS, CBr, C_2, S_2; HCO, NH_2, HO_2 и другие. Недостаток метода — невозможность количественных измерений. Абсорбционная спектроскопия позволяет определять радикалы не только качественно, но и количественно. По спектрам поглощения в пламенах при термической диссоциации, фотодиссоциации и диссоциации в электрическом разряде обнаружены радикалы BH, CH, NH, OH, PH, SH, CN, CF, CS, NO, ClO, HCO, CH_3O, C_2H_5O, C_6H_5, C_6H_5O, C_6H_5S и другие. Недостатком количественного абсорбционного спектрального анализа радикалов является его относительно малая чувствительность. При толщине поглощающего слоя 10 *см* предельная чувствительность составляет для гидроксила $6 \cdot 10^{-8}$, а CN — около $6 \cdot 10^{-10}$ *г·моль/л*, для других радикалов чувствительность снижается. Концентрация свободных радикалов в цепных реакциях обычно порядка 10^{-7} *г·моля/л*.

Более чувствительным количественным методом (до 10^{-12} *г·моля/л*) анализа радикалов является *метод электронного парамагнитного резонанса*. Наличие неспаренного электрона у радикалов вызывает, в отличие от молекул, появление у радикалов парамагнетизма. Для количественного анализа применяется также *масс-спектрографический метод*. Потенциалы ионизации радикалов ниже, чем потенциалы ионизации соответ-

ствующих молекул. Подвергая газ, поступающий в ионизационную камеру, бомбардировке электронами от накаленного катода и измеряя потенциалы появления ионов определенных масс, можно определять те или иные радикалы.

Концентрацию атомов водорода и некоторых других можно измерять *методом каталитической рекомбинации.* Метод основан на том, что каталитическая рекомбинация атомов на поверхности различных веществ специфична. Так, для атомов водорода катализатором служит $ZnO \cdot Cr_2O_3$. Покрывая этим слоем поверхность кварцевого капилляра с термопарой, можно, измерив разогрев поверхности за счет рекомбинации водорода, вычислить концентрацию его атомов. Температура поверхности может на несколько сотен градусов превышать температуру газа. Этим методом определено, что в пламени водорода с кислородом при давлениях несколько *мм* рт. ст. концентрация атомарного водорода составляет десятки процентов от всей концентрации его. Концентрация атомов в газе может быть определена также по изменению теплопроводности газа, по изменению давления и т. п.

К косвенным методам измерения концентрации радикалов относятся следующие.

а) Йодный метод. В этом методе пары йода добавляют к реагирующей смеси паров натрия и алкилгалогенида. В смеси идет реакция

$$Na + RX \rightarrow NaX + R,$$
$$R + J_2 \rightarrow RJ + J.$$

Измеряя концентрацию йодалкила RJ, вычисляют концентрацию радикала. Аналогичный метод применим и к жидкой фазе, например при изучении свободных радикалов, образующихся в процессе полимеризации. Йод вводится в реагирующую смесь и титраметрически определяются продукты взаимодействия радикалов с йодом.

б) Толуольный метод Шварца. Этот метод основан на легкой подвижности атома водорода метильной группы толуола и малой активности бензильного радикала $C_6H_5CH_2$. В реагирующую смесь добавляется толуол, концентрация радикалов вычисляется по количеству дибензила, образующегося при реакциях

$$R + C_6H_5CH_3 \rightarrow RH + C_6H_5CH_2.$$

в) Метод зеркал Панета. Свободные металлы легко реагируют с радикалами, образуя металлорганические соединения. Пропуская струю газа из реактора через трубку, покрытую зеркальным металлическим налетом, по скорости исчезновения зеркала можно судить о концентрации радикалов, а по анализу образовавшегося металлорганического соединения — о природе радикалов. Металлы реагируют с радикалами специфически,

вследствие чего наличие или отсутствие взаимодействия позволяет судить о природе радикалов. Так, например, метиленовый радикал CH_2 реагирует с зеркалами Te, Sb, Se, As и не реагирует с Zn, Cd, Bi, Tl, Pb, тогда как метильный радикал CH_3 реагирует со всеми этими веществами. Атомы водорода реагируют с Ge, Sn, Sb, Te, углем, и не действует на Pb и Bi. При применении этого метода необходимо тщательное удаление следов кислорода, образующего окисную пленку, пассивирующую зеркало.

Концентрацию радикалов можно также определить применяя методы изотопного обмена, пара-орто-превращения водорода и другие.

§ 29. Неразветвленные цепные реакции

Типичным примером неразветвленной цепной реакции является реакция образования хлористого водорода из хлора и водорода. В этой реакции, как и во всякой цепной реакции, самым трудным звеном является первичный процесс образования свободных радикалов — процесс инициирования цепи.

Простейший (но не самый легкий) путь зарождения радикалов — это распад молекулы на атомы или радикалы. Распад происходит бимолекулярно у простых молекул — за счет двойного соударения с любой другой молекулой и мономолекулярно — в случае сложных молекул. Распад быстрее всего осуществляется по слабейшей связи, например

$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3 \quad Q = 83 \textit{ ккал},$$
$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow H + C_2H_5 \quad Q = 98 \textit{ ккал}.$$

В данном случае первичный распад этана пойдет преимущественно с образованием метильных радикалов. Возникшие метильные радикалы, вступая в реакцию с этаном, образуют этильные радикалы, которые и осуществляют далее весь цепной процесс

$$CH_3 + CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2{-}CH_3,$$
$$CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H,$$
$$H + CH_3{-}CH_3 \rightarrow H_2 + CH_2{-}CH_3 \text{ и т. д.}$$

Суммарная реакция выразится уравнением:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2.$$

Если в реакции участвуют две молекулы, то скорость реакции зависит от энергии разрыва слабейшей связи в молекулах, например в реакции синтеза хлористого водорода.

$$H_2 \rightarrow H + H \quad Q = 103{,}2 \textit{ ккал},$$
$$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl \quad Q = 57{,}2 \textit{ ккал}.$$

Поэтому цепной процесс будет осуществляться за счет первичного образования свободных атомов хлора одним из трех возможных путей:

а) путем двойных соударений с любой другой молекулой

$$Cl_2 + M \rightarrow Cl + Cl + M \quad Q = 57{,}2 \text{ } \textit{ккал},$$

скорость этого процесса равна

$$v_0 = fb\,[Cl_2]\,[M]\,e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{74}$$

где $f \approx 1$ — стерический фактор,

$$b = 2r_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2};$$

б) за счет поглощения энергии извне (электрический разряд, освещение и т. п.);

в) вследствие химической реакции с другим веществом, присутствующим в виде атомов или радикалов.

Так, например, процесс диссоциации молекул Na_2 на атомы в газовой фазе требует невысокой энергии

$$Na_2 \rightarrow 2Na, \quad Q = 17{,}5 \text{ } \textit{ккал}.$$

При 100° С пары натрия почти полностью диссоциируют на атомы. Поэтому примесь паров натрия к смеси хлора с водородом снижает температуру темновой реакции образования хлористого водорода до 100° С, тогда как в отсутствии паров натрия реакция идет при 300° С.

Каждый атом натрия способен вызвать образование до 1000 молекул хлористого водорода. Это значит, что пока атом хлора, образовавшийся в реакции

$$Cl_2 + Na \rightarrow NaCl + Cl,$$

исчезнет за счет рекомбинации в молекулу, в реакции развития цепи произойдет около тысячи элементарных актов взаимодействия

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H, \quad H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl.$$

Цепь будет состоять из тысячи звеньев. Количество звеньев в цепи, приводящих к образованию продуктов реакции и возникающих в результате появления одного первичного радикала, называется *длиной цепи*. Длина цепи есть отношение скорости цепной реакции к скорости процесса диссоциации исходного вещества на радикалы

$$\nu = \frac{v_ц}{mn_0},$$

где m — число радикалов, образующихся при реакции инициирования цепи, n_0 — число ежесекундно возникающих первичных радикалов. Для рассматриваемой реакции

$$\nu = \frac{v_ц}{2n_0}.$$

Если цепиая реакция протекает в жидкости, то появляются иекоторые особенности. Образующиеся в растворе радикалы в большинстве случаев с трудом могут разойтись из-за малого коэффициента диффузии; разойдясь же, с трудом рекомбиии-руют по той же причиие. В жидкости скорости диссоциации иа радикалы и рекомбииации меньше, чем в газовой фазе. Если, как это нередко бывает, свободные радикалы в состоянии вступать в цепиую реакцию с молекулами растворителя, то свободная валентность передается «эстафетно», что приводит к увеличеиию скорости реакции.

В иеразветвлеиных цепных реакциях каждый радикал, исчезающий в процессе развития цепи, образует одни новый радикал. Каждый радикал, исчезающий в процессе рекомбииации, заменяется вновь образовавшимся первичным радикалом. Иными словами, число (концентрация) вновь образующихся раднкалов в неразветвленных цепных реакциях должно быть постоянным и равным числу гибнущих в процессе рекомбинации n_0. Если скорость гибелн радикалов превыснт скорость их зарождения, то цепная реакция при данных условиях ие пойдет.

Длину цепи можно определить и как отношеиие скорости продолжения цепи (имеино здесь образуются продукты реакции) к скорости обрыва цепи. Скорость обрыва цепи v_0, связаиного с рекомбинацией атомов хлора

$$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M,$$

равна

$$v_0 = k_3 [Cl]^2 [M],$$

где [M] — число всех молекул в 1 $см^3$, k_3 — коистаита скорости тройиых соударений в единице объема.

Если в реакции участвуют не атомы, а радикалы, то их рекомбииация происходит при двойных соудареиях, например

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6.$$

Скорость этого процесса равиа

$$v_0 = fbe^{-\frac{\varepsilon}{kT}} [CH_3]^2,$$

где ε — энергия активации процесса рекомбииации радикалов, в подавляющем большинстве случаев равная иулю. Стерический фактор в процессах рекомбинации большей частью равеи едииице.

В реакции образования хлористого водорода исчезиовение свободных атомов возможно в результате трех процессов:

$$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M,$$
$$H + H + M \rightarrow H_2 + M,$$
$$H + Cl + M \rightarrow HCl + M.$$

Разрыв молекулы хлора требует значительно меньшей энергии, чем молекул водорода и хлористого водорода. Первичные радикалы будут зарождаться преимущественно за счет диссоциации молекул хлора. Поэтому скорость первой реакции будет больше второй и третьей и $[Cl] \gg [H]$. Атомы хлора будут определять не только число зарождающихся цепей, но и число гибнущих цепей. Число вновь зарождающихся цепей равно числу гибнущих цепей в неразветвленных цепных процессах. Следовательно, в реакции

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

цепи практически будут зарождаться и гибнуть за счет возникновения или исчезновения атомов хлора.

Скорость рекомбинации растет с увеличением концентрации свободных радикалов, т. е. с увеличением скорости процесса инициирования n_0. Чем больше скорость рекомбинации, тем короче цепь, следовательно, чем больше скорость инициирования, тем короче цепь. Длина цепи при комнатной температуре в различных реакциях может колебаться от 1 000 000 превращенных молекул на один первичный радикал (хлорирование олефинов) до нескольких десятков звеньев.

При длинных цепях число различных звеньев в цепи одинаково. Процесс развития цепи при образовании хлористого водорода состоит в чередовании реакций образования атомов хлора и водорода

$$H_2 + Cl \rightarrow HCl + H,$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \text{ и т. д.}$$

Скорость всей реакции будет

$$v = \frac{d[HCl]}{dt} = v_1 + v_2,$$

где v_1 и v_2 — скорости первого и второго процессов в реакции. При длинных цепях

$$v_1 = v_2.$$

Скорость каждого из отдельных процессов реакции развития цепи равна

$$v_1 = fbe^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} [H_2] [Cl],$$
$$v_2 = fbe^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} [H] [Cl_2],$$

где ε_1 и ε_2 — энергии активации взаимодействия радикалов (атомов) с молекулами в реакции.

Чтобы найти энергию активации, необходимо экспериментально определить зависимость скорости реакции от температуры и измерить концентрации реагирующих веществ. Это

представляет очень большие трудности, так как концентрации свободных радикалов обычно очень малы, кроме того, они имеют высокую реакционную способность, а следовательно, малое время жизни. Величину концентрации свободных радикалов и скорость элементарных реакций вычисляют обычно по скоростям образования устойчивых промежуточных или конечных продуктов. Для простейших радикалов возможно все же и непосредственное определение их концентрации и скорости реакции (методы определения концентраций радикалов см. § 28).

Концентрацию свободных радикалов определяют спектроскопическими или другими методами, о скорости взаимодействия радикала с молекулой судят по уменьшению концентрации радикала. Так, например, при измерении скорости взаимодействия гидроксила с различными веществами создают постоянную концентрацию радикала в струе, подвергая пары воды высоковольтному разряду. К струе, содержащей радикалы, подмешивают вещества, молекулы которых реагируют с гидроксилом.

Концентрацию гидроксила и изменение этой концентрации за счет реакции определяют спектроскопически — методом линейчатого поглощения. Зная скорость реакции и концентрации реагирующих веществ, по формуле бимолекулярной реакции вычисляют константу скорости, которая с температурой и энергией активации связана выражением

$$k = be^{-\frac{E}{RT}}.$$

Для неразветвленных цепных реакций вид зависимости скорости реакции от концентраций и энергии активации по форме является таким же, как и в случае нецепных процессов. В общем виде формально-кинетическое уравнение для скорости может быть записано в форме

$$v = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\ldots$$

Для неразветвленной цепной реакции, так же как и для нецепной, можно экспериментально определить порядок реакции по отношению к каждому реагирующему веществу, константу скорости и энергию активации. Отличие состоит в том, что константа скорости и энергия активации цепной реакции являются величинами сложными. Константа скорости включает числа двойных и при реакциях атомов тройных столкновений. Энергия активации цепной реакции складывается из энергии активации наиболее трудного звена в цепи и половины энергии разрыва слабейшей связи в реагирующих молекулах.

Покажем это на примере реакции образования хлористого водорода В процессе реакции образования хлористого водорода энергии активации ε_1 и ε_2 равны соответственно 6 и 2 *ккал*, поэтому равенство $v_1 = v_2$ можно записать следующим образом:

$$[H_2]\,[Cl]\,e^{-\frac{6000}{RT}} = [Cl_2]\,[H]\,e^{-\frac{2000}{RT}},$$

откуда

$$\frac{[Cl]}{[H]} = \frac{[Cl_2]}{[H_2]}\,e^{\frac{4000}{RT}}.$$

Если концентрации молекулярного хлора и водорода равны и $T \approx 600°$ K, то

$$\frac{[Cl]}{[H]} \approx 25 \quad \text{и} \quad [Cl] \gg [H].$$

С другой стороны, скорость реакции будет

$$v = v_1 + v_2 = 2v_1 = 2k_1\,[Cl]\,[H_2],$$

где k_1 — константа скорости бимолекулярной реакции

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H.$$

В процессе развития цепи атомы хлора регенерируются и концентрация их за счет этой реакции не меняется.

Концентрация атомов зависит от скорости их возникновения в реакции инициирования при распаде молекул хлора на атомы. Эта скорость равна скорости гибели атомов хлора в процессе рекомбинации. При уменьшении концентрации молекул хлора соответственно уменьшается и концентрация образующихся из них атомов хлора, что приведет к уменьшению скорости рекомбинации.

Число ежесекундно гибнущих при рекомбинации (зарождающихся при инициировании) радикалов равно

$$n_0 = k_3\,[M]\,[Cl]^2,$$

где k_3 — константа скорости реакции

$$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M.$$

Отсюда

$$[Cl] = \sqrt{\frac{n_0}{k_3\,[M]}},$$

и скорость реакции

$$v = 2k_1\,[H_2]\,[Cl] = 2k_1\,[H_2]\sqrt{\frac{n_0}{k_3[M]}}. \qquad (75)$$

Согласно (74),

$$n_0 = v_0 = b\,[Cl_2]\,[M]\,e^{-\frac{Q}{RT}}, \qquad (76)$$

если радикалы образуются за счет бинарных соударений с молекулами в процессе теплового движения. k_1 в уравнении (75) — константа скорости реакции радикала с молекулой. По теории бинарных соударений,

$$k_1 = fbe^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}. \qquad (77)$$

Если в реакции участвует простой радикал типа OH, то f порядка 0,1, если радикалы более сложные, то стерический фактор значительно меньше. На основании уравнений (76) и (77) скорость реакции можно записать в следующем виде:

$$v = 2fbe^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}[H_2]\sqrt{\frac{b\,[Cl_2]\,e^{-\frac{Q}{RT}}}{k_3}} =$$

$$= \frac{2fb^{3/2}}{k_3^{1/2}}[H_2]\,[Cl_2]^{1/2}e^{-\frac{E_1+\frac{1}{2}Q}{RT}}. \qquad (78)$$

Из уравнения (78) следует, что энергия активации цепной реакции складывается из энергии активации наиболее трудного звена в цепи и энергии разрыва слабейшей связи в молекуле. Для реакции образования хлористого водорода

$$E_ц = \frac{1}{2}Q + E_1 = \frac{57{,}2}{2} + 6 = 34{,}7 \text{ ккал.}$$

Хотя уравнение (78) выведено для частного случая неразветвленной цепной реакции, однако общие принципы, положенные в основу вывода, справедливы для любой неразветвленной цепной реакции. Поэтому вид уравнения (78) является достаточно общим для неразветвленных цепных процессов.

Анализ уравнения (78) показывает, что вид зависимости скорости реакции от концентраций и энергии активации по форме является таким же, как и в случае нецепных процессов. В общем виде формально-кинетическое уравнение для скорости может быть записано в форме

$$v = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}\ldots$$

В неразветвленной цепной реакции скорость зарождения радикалов равна скорости их гибели в процессе рекомбинации. В противном случае цепная реакция или прервется, не дойдя до конца, если скорость рекомбинации радикалов превысит скорость их зарождения, или же пойдет по разветвленному цепному механизму. При выводе уравнения (78) учитывалась только рекомбинация в объеме. Рекомбинация радикалов или атомов в молекулу может идти и на стенках сосуда. В этом случае скорость рекомбинации, а следовательно, и скорость цепной реакции будет зависеть от формы, размеров и материала сосуда, в котором идет реакция.

§ 30. Влияние материала и размеров сосуда на скорость цепной реакции

Скорость цепной реакции зависит от скорости исчезновения носителей свободных валентностей: атомов, радикалов. В объеме при рекомбинации в молекулы атомы исчезают в связи с наличием тройных соударений; радикалы гибнут при бинарных соударениях.

Найдем, чем определяется обрыв цепей на стенках сосуда. Предположим для простоты, что цепи в объеме не обрываются. По формуле Смолуховского, среднее число столкновений, которые испытывает частица при диффузии на расстоянии y, равно

$$n = \frac{3\pi y^2}{4\lambda^2}, \qquad (79)$$

здесь n — среднее число столкновений, λ — длина свободного пути. Если активный центр при диффузии к стенке исчезнет

в результате реакции, то возникает другой активный центр (атом, радикал). Регенерация радикалов в процессе реакции образования конечных продуктов позволяет считать, что к стенке диффундирует один активный центр.

Пусть ширина плоского сосуда равна d (рис. 28). Если центр зародился на расстоянии x от нулевой плоскости, то расстояние диффузии его до стенки y равно

$$y = \frac{d}{2} - x.$$

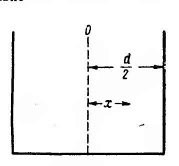


Рис. 28.

На этом расстоянии, согласно уравнению (79), радикал или атом испытает в среднем n_y столкновений

$$n_y = \frac{3\pi\left(\frac{d}{2} - x\right)^2}{4\lambda^2}.$$

Активные центры зарождаются равномерно по всему объему. Поэтому среднее число столкновений равно

$$\bar{n}_y = \frac{\int\limits_0^{\frac{d}{2}} n_y dy}{\frac{d}{2}} = \frac{3\pi}{4\lambda^2 \frac{d}{2}} \int\limits_0^{\frac{d}{2}} \left(\frac{d}{2} - x\right)^2 dx = \frac{\pi d^2}{16\lambda^2}.$$

Столкновение активного центра с молекулой может или привести, или не привести к химическому превращению.

Пусть для осуществления реакции в среднем нужно q столкновений радикала с молекулой. Тогда длина цепи будет равна

$$\nu = \frac{\bar{n}_y}{q} = \frac{\pi d^2}{16 q \lambda^2}.$$

Экспериментальная скорость реакции

$$v = n_0 \nu.$$

Из двух последних уравнений следует

$$v = \frac{\pi n_0 d^2}{16 q \lambda^2}.$$

Обозначим через λ_0 длину свободного пути при давлении, равном единице (например, в миллиметрах ртутного столба). Тогда

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{p}, \quad v = \frac{\pi n_0 p^2 d^2}{16 q \lambda^2}, \tag{80}$$

т. е. скорость реакции, рассчитанная на единицу объема, пропорциональна квадрату диаметра сосуда в случае, если самой медленной стадией рекомбинации является диффузия к стенке.

Из уравнения (80) следует, что скорость реакции прямо пропорциональна $(pd)^2$, скорость же рекомбинации, равная скорости зарождения первичных радикалов, т. е. величине n_0 при данной скорости реакции, обратно пропорциональна $(pd)^2$. Предположим теперь, что скорость рекомбинации лимитируется процессами, происходящими на самой стенке,— «вероятностью прилипания» частицы к стенке. Число ударов о стенку площадью s, отнесенное к 1 $см^3$ объема (см. приложение V), равно

$$n' = \frac{u_a [H] s}{4V},$$

где u_a — средняя арифметическая скорость движения активных центров, $[H]$ — их концентрация, V — объем сосуда.

Введем коэффициент μ — «вероятность прилипания» частицы к стенке. Тогда константа скорости рекомбинации будет равна

$$k_p' = \frac{u_a \mu s}{4V}.$$

Так как $\frac{s}{V}$ пропорционально d^{-1}, то скорость рекомбинации v_p' в цилиндрическом сосуде равна

$$v_p' = \frac{\mu u_a s p}{4V} = \frac{\mu u_a p}{d}.$$

Величина k_p' пропорциональна d^{-1}.

Коэффициент μ можно определить экспериментально из опытов с атомарным водородом, полученным в электрическом разряде. «Вероятность прилипания» к стенке зависит от материала сосуда. Для металла, угля или стекла, промытого раствором хлористого калия, μ близко к единице. Здесь определяющей стадией процесса рекомбинации будет диффузия к стенке. Скорость реакции рекомбинации равна скорости зарождения первичных активных центров, т. е. n_0.

Для стекла μ очень мало́, сильно меняется с температурой и зависит от предварительной обработки поверхности стекла. Константа скорости рекомбинации, согласно (80), равна

$$k_p'' = \frac{a_2}{pd^2}, \tag{81}$$

где a_2 — коэффициент пропорциональности. Если определяющей стадией процесса рекомбинации является диффузия к стенке ($\mu \doteq 1$), то скорость и константа скорости почти не зависят от температуры, но константа скорости рекомбинации падает с увеличением давления и диаметра сосуда. Для стеклянных стенок «вероятность прилипания» очень малая величина.

При фиксации радикала или атома требуется энергия активации. Например, захват атомов водорода стеклянной стенкой при $T = 450—500°$ требует энергии активации порядка 8—9 *ккал*. В этом случае константа скорости рекомбинации k'_p, обратно пропорциональная диаметру сосуда, будет меняться в зависимости от температуры по экспоненциальному закону, так как μ растет с температурой пропорционально $e^{-\frac{E_ф}{RT}}$, где $E_ф$—энергия активации при захвате атома или радикала стенкой. Если определяющей стадией рекомбинации является захват атома стенкой, то

$$k'_p = \frac{a_1 e^{-\frac{E_ф}{RT}}}{d}, \qquad (82)$$

где a_1 — коэффициент пропорциональности. Следует учесть, что поверхность не только обрывает цепи, но и может инициировать их, способствуя диссоциации молекул на атомы.

Скорость рекомбинации зависит от химической природы материала и состояния поверхности. Скорость рекомбинации убывает в ряду Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb, причем энергия активации этого процесса на платине составляет около 3 *ккал*. Если кварцевое стекло покрыть мономолекулярной пленкой воды, то это затрудняет процесс рекомбинации атомов водорода или кислорода.

Рекомбинация в объеме подчиняется законам гомогенной кинетики и происходит при бинарных (радикалы) или тройных (атомы) соударениях.

§ 31. Разветвленные цепные реакции

Примером разветвленной цепной реакции может служить реакция образования воды

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Реакция между двумя молекулами водорода и молекулой кислорода непосредственно идти не может. Для осуществления ее требуется тройное соударение и разрыв трех прочных связей. Поэтому реакция идет цепным путем по схеме

$$\begin{array}{lll}
а)\ H_2 + O_2 \rightarrow 2OH \text{ (зарождение первичного радикала)} & & \\
б_1)\ OH + H_2 \rightarrow H_2O + H & \left.\right\} & \\
б_2)\ H + O_2 \rightarrow OH + O & \text{развитие цепи} & \\
б_3)\ O + H_2 \rightarrow OH + H & & \\
в_1)\ H + \text{стенка} \rightarrow \frac{1}{2} H_2 & & (*) \\
в_2)\ H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M & \text{обрыв цепи} & \\
в_3)\ HO_2 + \text{стенка} \rightarrow \frac{1}{2} H_2O_2 + \frac{1}{2} O_2 & &
\end{array}$$

В разветвленных цепных реакциях скорость реакции возрастает во времени, затем сразу же или постепенно уменьшается (рис. 29, где по оси ординат отложена скорость реакции, по оси абсцисс — время).

Для разветвленных цепных реакций характерно наличие периода индукции, т. е. периода времени t' (кривая *2*), в течение которого реакция практически не идет. На самом деле в течение периода индукции скорость реакции не равна нулю, но так мала, что практически продукты реакции не обнаруживаются. В этот период происходит процесс накопления промежуточных продуктов: радикалов, атомов. Естественно, что период индукции не есть строго определенная величина, а зависит от чувствительности методов измерения скорости; он может быть очень мал (кривая *1*), как, например, для реакции окисления водорода.

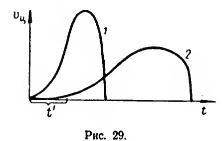


Рис. 29.

В цепях с разветвлениями скорость реакции не зависит от скорости инициирования — достаточно одного радикала, чтобы реакция началась. Такие реакции зависят не от скорости инициирования, а от давления, материала, формы и размера сосуда. Разветвление, как правило, идет быстро, поэтому разветвленные цепные реакции или протекают с большой скоростью или при данных условиях не идут.

Могут быть случаи, однако, когда период индукции велик, доходит до нескольких часов и даже суток, как, например, при окислении углеводородов (рис. 29, кривая *2*). Это наблюдается в цепных процессах с вырожденными разветвлениями. Цепи с вырожденными разветвлениями представляют собой медленно текущие цепные процессы, автоускоряющиеся во времени. Период индукции у таких реакций значительно больше, чем время протекания реакции с экспериментально наблюдаемой скоростью. Скорость реакции зависит от скорости процесса разветвления цепи.

В цепях с вырожденными разветвлениями в результате первичной реакции образуется не конечный, а сравнительно устойчивый промежуточный продукт, медленно реагирующий независимым путем. Разветвление в этом случае осуществляется за счет такой реакции промежуточного молекулярного продукта, при которой из него образуется два новых радикала. Молекулярное промежуточное соединение реагирует медленно, поэтому и скорость реакции относительно невелика. Разветвление происходит спустя значительное время после того, как цепь, породившая первичный продукт, развилась и оборвалась.

Например, в реакциях окисления углеводородов образуются промежуточные соединения — перекиси. В перекиси связь слаба и распад молекулы перекиси приводит к появлению двух радикалов, что эквивалентно образованию активных центров, способных начать цепь первичной реакции

1) $-R + O_2 \to -ROO, \qquad -ROO + RH \to ROOH + R-,$
2) $ROOH \to -RO + OH-.$

Таким образом, промежуточный продукт — перекись — катализирует цепную реакцию окисления тем же путем, что и инициирование. Цепные процессы с вырожденными разветвлениями внешне отличаются от автокаталитических нецепных реакций тем, что цепи с разветвлениями имеют нижний предел реакции по давлению. У автокаталитических реакций пределов по давлению нет. Объяснение явлению пределов дано ниже.

Найдем, от чего зависит скорость реакции при наличии периода индукции, связанного с разветвленными цепями. Период индукции может наблюдаться и в любой цепной реакции при малом количестве примесей, обрывающих цепь. В этом случае он определяется временем, необходимым для израсходования примеси. После того как вещество, которое обрывает цепь, израсходовано, реакция начинает идти со скоростью, нарастающей по мере накопления промежуточных форм: атомов, радикалов. Естественно, что период индукции, вызванный наличием примесей, не может быть теоретически учтен, тогда как в случае разветвляющихся цепных реакций скорость реакции нарастает по экспоненциальному закону.

Обозначим через δ вероятность разветвления цепи на данном ее звене, β — вероятность гибели активного центра, исключающей возможность дальнейшего создания в реакции нового активного центра, и $\Delta\tau$ — время между двумя последующими реакциями в цепи, т. е. время жизни одного звена. Тогда число разветвлений f в единицу времени в единице объема за счет одного активного центра (вероятность разветвления цепи в единицу времени) равно

$$f = \frac{\delta}{\Delta\tau}.$$

Если n — концентрация активных центров, то fn — число разветвлений в единицу времени в единице объема. Пусть g — число погибающих (неосуществляемых) цепей в единицу времени в единице объема за счет одного активного центра

$$g = \frac{\beta}{\Delta\tau}.$$

Тогда gn — число цепей, гибнущих в единице объема в единицу времени.

Число активных центров, не связанных с разветвлением, т. е. число первичных радикалов, появляющихся в единицу времени,

обозначим через n_0. Увеличение числа активных центров в единицу времени равно

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g) n.$$

Проинтегрируем это выражение, считая f и g постоянными. При $t = 0$ и $n = 0$ постоянная интегрирования равна $\frac{1}{f-g} \ln n_0$, следовательно,

$$n = \frac{n_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1).$$

Из этого количества активных центров $\frac{n}{\Delta\tau}$ прореагируют, остальные погибнут.

Концентрация активных центров n меняется во времени. Скорость реакции, т. е. изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени, будет определяться колиечством частиц, способных к продолжению реакции в момент времени t. В единицу времени реагирует $\frac{n}{\Delta\tau}$ активных центров, следовательно, уравнение скорости реакции будет иметь вид

$$v = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\left(\frac{\delta}{\Delta\tau} + \frac{\beta}{\Delta\tau}\right)\Delta\tau} \left(e^{\frac{\delta-\beta}{\Delta\tau}} - 1\right) = \frac{n_0}{\delta - \beta} (e^{\varphi t} - 1),$$

где $\varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$, т. е. разность между скоростью разветвления и обрыва зависит от вероятности разветвления δ и гибели цепи β. Если бы δ и β были постоянными на всем протяжении реакции, то скорость возрастала бы по экспоненциальному закону до бесконечности. В действительности приблизительное постоянство величин δ, β и φ сохраняется только в начальном периоде реакции. В процессе реакции возрастает концентрация радикалов, в связи с чем увеличивается вероятность гибели цепей β и уменьшается вероятность разветвления δ. В начале реакции $\delta > \beta$ (в противном случае цепь вообще не разовьется). К концу реакции $\beta = \delta$. Зависимость величин δ от концентрации исходных веществ и β от концентрации радикалов приводит к экстремальному изменению скорости реакции во времени, как это представлено на рис. 29.

В связи с разветвленными цепными процессами во взрывных реакциях существуют пределы по давлению. Известно, что окисление и воспламенение возможны лишь в том случае, когда давление не выходит за границы минимального и максимального. Например, свечение фосфора, вызванное его окислением, прекращается, если воздух заменить кислородом при давлении 1 *атм*, но возобновляется, если давление упадет до 0,5—0,4 *атм*. Смеси $PH_3 + O_2$ и $SiH_4 + O_2$, стойкие при атмосферном давлении, взрывают при пониженном давлении. С другой

стороны, при падении давления кислорода ниже, чем 10^{-3} *мм* рт. ст., окисление паров фосфора прекращается.

Наличие нижнего предела воспламенения (взрыва) объясняется тем, что при низких давлениях скорость рекомбинации радикалов на стенках больше, чем скорость разветвления цепи. Цепи не могут развиваться до тех пор, пока скорость разветвления за счет столкновений в объеме не станет больше скорости обрыва цепи на стенках. Нижний предел воспламенения мало зависит от температуры, но сильно зависит от состава реакционной смеси, материала и диаметра сосуда. Нижний предел по давлению есть функция диаметра сосуда. Величина нижнего предела воспламенения убывает пропорционально квадрату диаметра. Примесь инертных газов понижает величину нижнего предела, способствуя развитию цепи.

При давлениях ниже предельного скорость реакции практически равна нулю; при давлениях, немного превышающих предельное, скорость реакции резко возрастает. Это связано с тем, что по достижении предельного давления число цепей, а следовательно, и скорость реакции увеличиваются по закону $e^{\varphi t}-1$ вследствие того, что φ становится больше нуля и продолжает возрастать. Дальнейшее увеличение давления приводит к повышению вероятности обрыва цепей в объеме. При некотором предельном давлении скорость обрыва в объеме становится больше скорости развития цепей, и реакция прекращается.

Верхний предел мало зависит от формы сосуда и материала стенок, но сильно зависит от температуры и наличия примесей. Примеси инертных газов увеличивают вероятность обрыва цепей за счет тройных соударений, что приводит к понижению верхнего предела. Для смеси H_2+O_2 при 550° С значение нижнего предела 2—3, верхнего 100 *мм* рт. ст. С ростом температуры верхний предел растет по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$. Для смеси водорода с кислородом $E=18$ *ккал*.

На рис. 30 показана зависимость между температурой и давлением для смесей постоянного состава. При температурах ниже T_0 реакция не идет при любых давлениях. Слева от кривой *mn* скорость обрыва цепей превышает скорость разветвления. На кривой *mn* скорость гибели цепей равна скорости разветвления. При более высоких температурах скорость реакции ничтожно мала или равна нулю слева от кривой *mn* и очень велика справа от нее (заштриховано). В заштрихованной области давлений и температур (область воспламенения и взрыва) скорость разветвления цепей значительно больше скорости их гибели.

Следовательно, для предельных давлений можно применить уравнение стационарности процесса. Звенья, определяющие обрыв или рост цепи, зависят от механизма цепной реакции.

Так, например, в реакции окисления водорода (*) (см. стр. 151) развитие цепи осуществляется за счет звеньев б$_2$ и б$_3$, гибель цепей происходит в реакциях в$_1$ (обрыв на стенке) и в$_2$ (обрыв в объеме).

При стационарном состоянии скорости развития и обрыва цепей равны. Скорость развития цепи равна $v_1 = 2k_1 [O_2] [H]$, так как число звеньев б$_2$ и б$_3$ одинаково. Скорости обрыва на стенках v_2 и в объеме v_3 будут

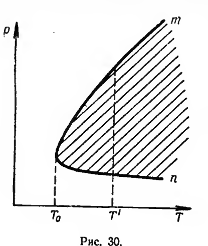


Рис. 30.

$$v_2 = k_2 [H],$$
$$v_3 = k_3 [O_2] [M] [H],$$

где k_1, k_2 и k_3 — константы скоростей.

На линии mn

$$v_1 - v_2 - v_3 = 0$$

или

$$2k_1 [O_2] [H] - k_2 [H] - k_3 [O_2] [M] [H] = 0$$

и

$$2k_1 [O_2] - k_2 - k_3 [O_2] [M] = 0.$$

Согласно уравнениям (81) и (82),

$$k_2 = \frac{a_2}{pd^2},$$

если определяющей стадией обрыва является диффузия к стенке, или

$$k_2 = \frac{a_1 e^{-\frac{E_\Phi}{RT}}}{d},$$

если определяющей стадией рекомбинации является фиксация атома или радикала на стенке сосуда.

Скорость обрыва цепей в объеме будет иметь вид

$$k_3 [O_2] [M] = Bp^2,$$

где B — постоянная, p — давление. Скорость зарождения цепи в соответствии с уравнением (77) равна

$$2k_1 [O_2] = Ape^{-\frac{E_2}{RT}}.$$

Здесь A — постоянная, E_2 — энергия активации взаимодействия атомного водорода с молекулярным кислородом. В соответствии с этим уравнение для предельных давлений при постоянном составе смеси может быть записано следующим образом:

$$Ape^{-\frac{E_2}{RT}} - Bp^2 - \frac{a_2}{pd^2} = 0 \quad (83)$$

или

$$Ape^{-\frac{E_2}{RT}} - Bp^2 - \frac{a_1 e^{-\frac{E_ф}{RT}}}{d} = 0 \quad (84)$$

для нижнего и верхнего пределов соответственно. Коэффициенты А, В, a_1 и a_2 могут быть определены экспериментально, частично могут быть вычислены теоретически.

Разность между скоростями обрыва и разветвления φ на линии mn равна нулю. При постоянной температуре (например, T', рис. 30) φ мала у верхнего и нижнего пределов и достигает максимума в середине заштрихованного участка, где давление достаточно велико, чтобы заметно сказывался обрыв на стенках сосуда, но еще достаточно мало для тройных соударений. Период индукции велик у пределов и достигает минимума между ними.

При изменении состава смеси значения пределов меняются. Так, взрыв смеси водорода с кислородом наблюдается лишь тогда, когда кислорода в смеси не меньше 8,5 и не больше 92%. При иных соотношениях реагирующих веществ взрыва не происходит.

Для разветвленных цепных реакций экспериментально измеряемая («кажущаяся») энергия активации, вычисленная по формуле Аррениуса

$$v_ц = ze^{-\frac{E}{RT}},$$

будет расти с повышением температуры. Изменение «кажущейся» энергии активации с температурой — один из признаков разветвленных цепных реакций. Скорость реакции также растет с ростом температуры, и при $T = T_{кр}$ (критической температуре взрыва) наступает взрыв.

Уравнения (83) и (84) позволяют количественно оценить зависимость пределов воспламенения от разнообразных факторов: температуры, присутствия инертных газов, характера стенок сосуда, размеров сосуда, состава исходной смеси и т. п. Таким образом, теория цепных реакций позволяет количественно изучать кинетику этих сложных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.

Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.

В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.

В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.

Н. М. Эмануэль. Промежуточные продукты сложных газовых реакций. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.
А. Н. Теренин. Фотохимия красителей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. М., ИЛ, 1960.
Д. Инграм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., ИЛ, 1961.
Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1950.
Кинетика цепных реакций окисления. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.
К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд-во МГУ, 1957.
Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л., Госхимиздат, 1959.

Часть II

КАТАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Катализом называется явление увеличения скорости или возбуждения реакции, происходящее под действием некоторых веществ. Эти вещества, называемые катализаторами, принимают участие в реакции, оставаясь к концу ее химически неизменными. Встречаются вещества, уменьшающие скорость реакции. Такие вещества называются ингибиторами или отрицательными катализаторами. Поскольку механизм действия ускорителей реакции — катализаторов и замедлителей — ингибиторов различен, термин «отрицательные катализаторы» неудачен и теории катализа и ингибирующего действия следует рассматривать отдельно. При катализе катализатор и реагирующее вещество образуют промежуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом реакции, давая продукты реакции и катализатор.

Промежуточное соединение в катализе это не обычное устойчивое химическое соединение, которое может быть выделено в чистом виде или может существовать в виде отдельной фазы. Промежуточные соединения в катализе это: а) очень нестойкие соединения в гомогенном катализе, соединения с малым временем жизни, не существующие вне раствора и образующиеся только в процессе катализа; б) поверхностные соединения в гетерогенном катализе, соединения не существующие в виде отдельной фазы, свойства которых резко отличаются от свойств аналогичных соединений, образующих объемную фазу; в) неустойчивые соединения различных групп высокомолекулярного коллоидального катализатора с реагирующим веществом — в ферментативном катализе.

Схематически это можно представить так:

$$A + K \rightarrow AK, \qquad (a)$$

$$AK + B \rightarrow C + D + K. \qquad (б)$$

Здесь А и В — исходные реагирующие вещества, С и Д — продукты реакции, К — катализатор.

Реакции (*а*) и (*б*) идут во много раз быстрее, чем процесс непосредственного взаимодействия исходных веществ без катализатора, т. е. реакция

$$A + B \rightarrow C + D,$$

поэтому реакция в присутствии катализатора ускоряется и тем в большей степени, чем быстрее протекают реакции (*а*) и (*б*), т. е. чем меньше время жизни промежуточного соединения АК. Если катализатор достаточно активен, т. е. реакции (*а*) и (*б*) протекают значительно быстрее, чем некаталитический процесс, то требуется незначительное количество катализатора. Так, одна частица коллоидной платины в секунду может разложить 100 000 молекул H_2O_2, а одна частица фермента каталазы 300 000 молекул H_2O_2.

Существование промежуточных соединений иногда может быть обнаружено непосредственно, например спектроскопическим методом, но нередко о существовании промежуточного соединения можно судить только по косвенным признакам, как, например, при гидролизе сахарозы в кислых растворах, где катализатором служат ионы водорода.

Различные катализаторы могут ускорять или одну реакцию, или группу реакций, или же реакции различного класса. В соответствии с этим катализаторы могут обладать индивидуальной специфичностью (абсолютной специфичностью), групповой специфичностью или являться универсальными. Высокая избирательность (селективность) наблюдается у ферментов. Так, *l*-аргиназа действует только на *l*-аргинин, но не на *d*-аргинин, лактодегидраза мышц дегидрирует только *l*-, но не *d*-молочную кислоту и т. д.

Для глубокого окисления органических соединений применимы все благородные металлы, но окись этилена из этилена и кислорода может быть получена только на серебряном катализаторе. С другой стороны, металлический никель катализирует реакции гидрирования, но не окисления, тогда как пятиокись ванадия хороший катализатор реакций окисления, но не реакций гидрирования. Эти катализаторы обладают групповой специфичностью. Примером универсальных катализаторов могут служить платина, катализирующая разнообразные реакции, в том числе гидрирования и окисления, и ионы водорода, катализирующие реакции гидролиза, изомеризации, алкилирования, гидратации олефинов и т. д.

Особое значение избирательность катализатора имеет при возможности протекания параллельных реакций. Применяя различные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты реакции. Так, например, перекись водорода окисляет тиосульфат в присутствии ионов

йода (катализатор) в тетратионат, в присутствии же молибденовой кислоты (катализатор) образуется сульфат:

$$H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \xrightarrow{J^-} 2H_2O + S_4O_6^{2-},$$

$$4H_2O_2 + S_2O_3^{2-} \xrightarrow{MoO_4^{2-}} 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O.$$

При разложении муравьиной кислоты на окиси цинка образуются водород и углекислый газ, на окиси титана—вода и окись углерода. Из этанола, применяя различные катализаторы, можно получить или бутанол, или этилацетат, или ацетон, или дивинил и т. д. Ниже в табл. 13 приведена схема некоторых каталитических превращений этанола в присутствии различных катализаторов и синтезов из водяного газа.

Таблица 13

Исходное вещество	Катализатор	Температура, °C	Продукт реакции
C_2H_5OH	Cu	200—250	$CH_3CHO + H_2$
»	Al_2O_3	350—360	$C_2H_4 + H_2O$
»	Al_2O_3	250	$(C_2H_5)_2O + H_2O$
»	$ZnO \cdot Cr_2O_3$	400—450	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$
»	Na		$C_4H_9OH + H_2O$
$CO + H_2$	Ni (1 атм)		CH_4
»	Ni (10—20 атм)		Синтин

Как видно из табл. 13, не только применение различных катализаторов позволяет получать различные продукты реакции. К тому же может привести и изменение условий реакции (температуры, давления) при проведении ее с одним и тем же катализатором. Ускоряющее реакцию действие катализатора может быть вызвано снижением энергии активации. В среднем можно принять энергию активации некаталитических реакций равной 30—45 *ккал*, гетерогенно-каталитических 16—30 *ккал* и ферментативных 8—12 *ккал*.

На рис. 31 показан энергетический барьер реакции без катализатора (кривая *1*) и с катализатором (кривая *2*). E — энергия активации реакции без катализатора, E_1 и E_2 — энергии активации при образовании промежуточного соединения и при его разложении в реакциях (*а*) и (*б*), соответственно. Из рис. 31 видно, что $E_1 + E_2 < E$ вследствие того что энергия активации одной стадии E заменяется меньшими энергиями E_1 и E_2 двух последовательных стадий скорость реакции возрастает. Например, если $E_1 = E_2 = \frac{1}{2}E$, то константы скорости обеих стадий будут одинаковы и равны

$$k_1 = k_2 = Ae^{-\frac{E}{2RT}}.$$

Константа скорости без катализатора

$$k = A_1 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Если энтропия активации существенно не меняется, то

$$A \approx A_1$$

и увеличение константы скорости реакции равно

$$\frac{k_1}{k} = e^{\frac{E}{2RT}}.$$

Таким образом, если даже $E_1 + E_2 > E$, но E_1, $E_2 < E$, то и в этом случае скорость реакции возрастет. Однако катализаторы могут не только уменьшать энергию активации, но и увеличивать энтропию активации, что также ведет к увеличению скорости реакции.

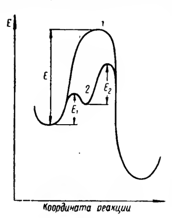


Рис. 31.

В зависимости от характера образующихся промежуточных соединений катализ по механизму действия можно разделить на три вида, отличающихся своими специфическими особенностями, а именно: 1) гомогенный катализ, 2) гетерогенный катализ, 3) ферментативный катализ. Кроме того, некоторыми специфическими особенностями обладают микрогетерогенный катализ (катализ коллоидными частицами) и фотокатализ. Различие между перечисленными выше видами катализа связано с отличием в химических свойствах промежуточных соединений, что в свою очередь приводит к появлению специфических закономерностей для каждого вида катализа. Промежуточные соединения в катализе могут образовывать:

1) молекулы или ионы в гомогенной системе, например в растворе или в газе — обычные, но чрезвычайно лабильные соединения;

2) атомы поверхности с молекулами реагирующего вещества — поверхностные соединения;

3) молекулы реагирующего вещества с отдельными атомами, находящимися на поверхности катализатора и не входящими в его кристаллическую решетку, — «аморфные» поверхностные соединения;

4) молекулы реагирующего вещества с атомами или радикалами, входящими в состав высокомолекулярного соединения, — промежуточные соединения в ферментативном катализе.

Химия промежуточных соединений в катализе отличается от обычной химии и еще только начинает разрабатываться. Так, например, фазовые окислы платины или палладия неустойчивы при высоких температурах, тогда как поверхностные устойчивы. Поверхностные окислы, гидриды, нитриды ряда металлов отличаются от объемных своими термодинамическими свойствами.

В настоящее время не существует единой теории катализа, позволяющей объяснять те или иные специфические особенности различных видов катализа. Создание единой теории катализа требует установления единой теории образования промежуточных соединений. Законы же образования промежуточных соединений в гомогенном, гетерогенном и ферментативном катализе различны. Поэтому в настоящее время предложены различные теории для различных видов катализа. Основные теории рассматриваются ниже в главах, посвященных различным видам катализа.

ГЛАВА VI

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

§ 32. Формальная кинетика гомогенного катализа

Методы составления кинетических уравнений гомогенных каталитических реакций в принципе не отличаются от некаталитических реакций. Первоначально определяется порядок реакции по каждому из реагирующих веществ, как это было описано в § 1, после чего составляется дифференциальное кинетическое уравнение и интегрируется. Однако в отличие от некаталитических реакций в кинетические уравнения каталитических реакций могут входить концентрации не всех реагирующих веществ. Так, например, скорость реакции между ацетоном и йодом не зависит от концентрации йода, но зависит от концентрации ацетона и ионов водорода (катализатор)

$$CH_3COCH_3 + J_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2J + HJ,$$

$$-\frac{d\,[CH_3COCH_3]}{dt} = k\,[CH_3COCH_3]\,[H^+].$$

Объясняется это тем, что медленной стадией, определяющей скорость всей реакции в целом, является энолизация кетона, протекающая под влиянием ионов водорода

$$CH_3COCH_3 \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-\overset{OH}{\overset{/}{C}}=CH_2.$$

Процесс энолизации связан с присоединением к молекуле ацетона иона водорода с последующим отщеплением иона водорода от энола. Взаимодействие энола с йодом протекает быстро.

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{/}{C}}=CH_2 + J_2 \rightarrow CH_3COCH_2J + H^+ + J^-.$$

Аналогично с бромом и йодом реагируют альдегиды, хотя в таких реакциях параллельно возможны процессы окисления. Во всех гомогенных каталитических реакциях скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Например, в псевдомономолекулярной реакции гидролиза сахарозы

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6,$$

$$-\frac{dc_{сах}}{dt} = kc_{сах} \cdot c_{H^+} = k_э \cdot c_{сах}.$$

При изменении начальной концентрации катализатора (кислоты) и сахарозы экспериментально измеряемая константа скорости этой реакции $k_э$ будет меняться по эмпирическому уравнению *

$$k_э = \frac{v}{c_{сах}} = \frac{c_{HCl}}{c_{H_2O}} \cdot 0{,}182 \cdot 10^{0{,}2c_{HCl}}.$$

Такая сложная зависимость константы скорости реакции от концентрации реагирующих веществ может быть объяснена, если предположить, что самой медленной определяющей стадией является присоединение протона к молекуле сахарозы, гидратация же образующегося соединения, его распад и диссоциация иона оксония протекают быстро.

В каталитических реакциях катализатор может образовываться в процессе самой реакции. Такие реакции называются автокаталитическими и могут быть различных порядков. Так, при гидролизе третичного амилацетата катализатором является образующаяся уксусная кислота

$$CH_3COOC_5H_{11} + H_2O \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3COOH + C_5H_{11}OH.$$

Кинетическое уравнение этой реакции — уравнение автокаталитической реакции II порядка

$$\frac{dx}{dt} = k(x + x_0)(1 - x).$$

Здесь x — относительное количество разложившегося амилацетата, x_0 — относительная начальная концентрация уксусной кислоты. Интегрирование этого уравнения дает

$$kt = \frac{1}{1 + x_0} \ln \frac{x + x_0}{(1 - x)\,x_0}, \qquad (85)$$

так как при $t = 0$, $x = 0$ и постоянная интегрирования

$$\text{const} = \frac{1}{1 + x_0} \ln x_0.$$

Реакция между $HBrO_3$ и As_2O_3 подчиняется уравнению автокаталитической реакции I порядка

$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 \rightarrow 3As_2O_5 + 2HBr.$$

Здесь медленной является стадия взаимодействия между бромноватой и бромистоводородной кислотами, что и определяет скорость всей реакции в целом. Скорость реакции равна:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1 - x), \quad \ln \frac{x}{1 - x} = kt + \text{const}.$$

* М. С. Захарьевский, К. М. Василенко. ЖОХ, 26, 2304, 1956.

Определить постоянную интегрирования для автокаталитической реакции I порядка по начальным условиям нельзя, так как при $t = 0$ и $x = 0$ const $= -\infty$. Физически это означает, что начало автокаталитической реакции I порядка лежит в бесконечности. В действительности, реакция начинается с момента смешения реагирующих веществ. Постоянную интегрирования автокаталитической реакции можно определить по времени полупревращения, положив $t = \tau_{0,5}$ при $x = \frac{1}{2}$. Тогда

$$\text{const} = -k\tau,$$

$$\ln \frac{x}{1-x} = k(t - \tau). \tag{86}$$

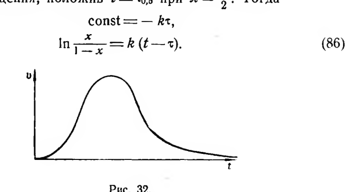


Рис. 32.

Из уравнений (85) и (86) следует, что скорость автокаталитической реакции проходит через максимум, причем для реакции I порядка время достижения максимальной скорости $t_{max} = \tau$, для реакции II порядка

$$t_{max} = \frac{1}{k(1 + x_0)} \ln \frac{1}{x_0}$$

зависит от начальной концентрации катализатора и лежит в пределах

$$0 < t_{max} < \tau.$$

На рис. 32 показано изменение скорости автокаталитической реакции во времени. По оси ординат отложена скорость реакции, по оси абсцисс время.

§ 33. Теория гомогенного катализа

Количественная теория гомогенного катализа была разработана Е. И. Шпитальским и Н. И. Кобозевым (1926—1941 гг.). Теория Кобозева — Шпитальского исходит из следующих положений:

1) катализ осуществляется путем образования лабильного промежуточного соединения реагирующих веществ с катализатором;

2) образование промежуточного соединения есть обратимый, протекающий с большой скоростью процесс;

3) разложение промежуточного соединения с регенерацией катализатора есть относительно медленный процесс, определяющий скорость всей реакции в целом;

4) промежуточное соединение может образовываться как при участии нескольких веществ, так и при одновременном участии нескольких присутствующих катализаторов, в том числе ионов водорода и гидроксила.

5) при одновременном параллельном действии нескольких катализаторов или при параллельном образовании нескольких промежуточных соединений за счет одного катализатора общая скорость реакции равна сумме скоростей разложения отдельных промежуточных соединений.

Теория Кобозева—Шпитальского была экспериментально подтверждена при изучении каталитического разложения перекиси водорода. При этом был выделен ряд быстро образующихся промежуточных соединений, скорость разложения которых и определяла скорость всей реакции, а также было установлено наличие пассивных промежуточных соединений, скорость образования которых оказалась значительно меньше и зависела от концентрации перекиси водорода. В табл. 14 приведены промежуточные активные и неактивные формы, образующиеся в процессе разложения H_2O_2.

Таблица 14

Катализатор	Промежуточный продукт	
	Активная форма	Неактивная форма
MoO_4^{2-}	MoO_8^{2-}	MoO_5^{2-}
	MoO_6^{2-}	
WO_4^{2-}	WO_8^{2-}	WO_5^{2-}
Fe^{3+}	Fe_2O_5	Fe_2O_3
Fe^{2+}	Fe_2O_3	FeO_2

При катализе разложения перекиси водорода коллоидным осадком гидрозоля окиси железа механизм катализа определяется растворимостью гидрата окиси железа в щелочных растворах H_2O_2, причем промежуточным продуктом является гомогенно растворимое соединение железа. При катализе в присутствии солей молибдена были выделены промежуточные соединения Na_2MoO_6 и Na_2MoO_8.

$$2H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_6^{2-} + 2H_2O,$$

$$4H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_8^{2-} + 4H_2O,$$

$$MoO_6^{2-} \rightarrow MoO_4^{2-} + O_2,$$
$$MoO_8^{2-} \rightarrow MoO_4^{2-} + 2O_2.$$

Из теории Кобозева—Шпитальского вытекают следующие количественные соотношения.

1. В реакции участвует только один катализатор и образуется одно промежуточное соединение.

Реакция идет по схеме

$$nA + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Z \overset{k_3}{\rightarrow} mB + K. \qquad (a)$$

Здесь A — исходное (или исходные) вещества, K — катализатор, Z — промежуточное соединение, B — продукт (продукты) реакции. Скорость реакции определяется скоростью разложения промежуточного соединения, пропорциональной концентрации промежуточного соединения

$$v = k_3 c_Z.$$

Концентрацию промежуточного соединения можно выразить через концентрацию исходного вещества и катализатора, учитывая, что промежуточное соединение находится в равновесии (первая стадия реакции (*a*) идет быстро) с исходным веществом и катализатором

$$K = \frac{c_Z}{c_K c_A^n} = \frac{c_Z}{c_A^n (c_{K_0} - c_Z)}.$$

Здесь K — константа равновесия, c_K — действующая, c_{K_0} — начальная концентрации катализатора. Из последнего уравнения следует

$$v = k_3 c_Z = \frac{K c_A^n c_{K_0}}{1 + K c_A^n} k_3.$$

Если константа равновесия велика, то $K c_A^n \gg 1$, весь катализатор связан и реакция имеет нулевой порядок по веществу. Скорость реакции зависит только от начальной концентрации катализатора

$$v = k_3 c_{K_0}.$$

При повышении температуры скорость реакции увеличивается, так как k_3 растет с температурой.

Если константа равновесия мала, количество связанного катализатора мало и реакция протекает по n-му порядку по отношению к веществу, скорость реакции пропорциональна начальной концентрации катализатора

$$K c_A^n \ll 1, \quad v = k_3 K c_A^n c_{K_0}.$$

При повышении температуры k_3 увеличивается, но константа равновесия может как увеличиваться, так и уменьшаться. Обычно теплота образования промежуточного соединения невелика, константа равновесия мало меняется с температурой и скорость реакции с температурой возрастает. Реально с изменением условий порядок реакции (*a*) может меняться в пределах $0 - n$ по веществу.

2. Два катализатора образуют одно промежуточное соединение. Пусть одним из катализаторов будет ион водорода.

$$A + K + H^+ \rightleftarrows Z \rightarrow B + K + H^+,$$
$$K = \frac{c_Z}{c_A c_{H^+} (c_{K_0} - c_Z)}.$$

Из последнего уравнения находим концентрацию промежуточного вещества c_Z, которой пропорциональна скорость реакции

$$v = k_3 c_Z = k_3 \frac{K c_A c_{H^+} c_{K_0}}{1 + K c_{H^+} c_A}.$$

При больших pH $c_{H^+} c_A \ll 1$ и скорость реакции пропорциональна концентрации ионов водорода

$$v = k_3 K c_A c_{H^+} c_{K_0}.$$

При большой концентрации исходного вещества и ионов водорода $c_{H^+} c_A \gg 1$ и скорость реакции не зависит от концентрации вещества и ионов водорода

$$v = k_3 c_{K_0}.$$

3. Ионы водорода образуются при реакции

$$A + K \rightleftarrows Z + H^+ \rightarrow B + K + H^+$$

$$K = \frac{c_Z c_{H^+}}{c_A (c_{K_0} - c_Z)}, \quad v = k_3 c_Z = k_3 \frac{K c_A c_{K_0}}{c_{H^+} + K c_A}.$$

Если K велико, весь катализатор связан, то скорость реакции не зависит от концентрации ионов водорода

$$K c_A \gg c_{H^+}, \quad v_3 = k_3 c_{K_0}.$$

Если K мало, то скорость реакции обратно пропорциональна концентрации ионов водорода

$$K c_A \ll c_{H^+} \quad v = k_3 \frac{K c_A c_{K_0}}{c_{H^+}}.$$

4. Два катализатора образуют одно промежуточное соединение

$$A + K_1 + K_2 \rightleftarrows Z \rightarrow B + K_1 + K_2$$

$$K = \frac{c_Z}{c_A \left(c_{K_0'} - c_Z\right)\left(c_{K_0''} - c_Z\right)}.$$

Так как $c_Z < c_{K_0'}, c_{K_0''}$, то $c_Z^2 < c_Z c_{K_0'}, c_Z c_{K_0''}$. Пренебрегая c_Z^2 по сравнению с другими слагаемыми, в знаменателе получим

$$K = \frac{c_Z}{c_A \left[c_{K_0'} c_{K_0''} - c_Z \left(c_{K_0'} + c_{K_0''}\right)\right]};$$

$$c_Z = \frac{K c_A c_{K_0'} c_{K_0''}}{1 + K \left(c_{K_0'} + c_{K_0''}\right) c_A},$$

$$v = k_3 \frac{K c_A c_{K_0'} c_{K_0''}}{1 + K \left(c_{K_0'} + c_{K_0''}\right) c_A}.$$

Если $K \ll 1$, то $K \left(c_{K_0'} + c_{K_0''}\right) c_A < 1$,

$$v = k_3 K c_A c_{K_0'} c_{K_0''}.$$

Если $K \gg 1$, то $K\left(c_{K_0'} + c_{K_0''}\right) c_A > 1$,

$$v = k_3 \frac{c_{K_0'}\, c_{K_0''}}{c_{K_0'} + c_{K_0''}}.$$

При любой величине константы равновесия K скорость реакции пропорциональна произведению начальных концентраций катализаторов. Таким образом, суммарное действие катализаторов больше суммы действия этих катализаторов. Так, например, ни соль меди, ни соль молибдена в слабо кислой среде не катализируют распад перекиси водорода. Совместное же их присутствие вызывает значительный каталитический эффект. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации каждого из катализаторов.

Если образуется несколько промежуточных соединений, то уравнения значительно усложняются. Если катализатор образует с реагирующим веществом два промежуточных соединения, причем одно из них лабильно, а другое относительно стабильно, то скорость реакции может иметь максимум. Положение максимума зависит от величин констант равновесия и скоростей разложения промежуточных веществ. При образовании трех промежуточных веществ скорость реакции может проходить сначала через минимум, а затем через максимум. Так, например, проходит реакция разложения перекиси водорода в кислой среде в присутствии хроматов.

§ 34. Механизм гомогенного катализа

Промежуточные соединения в гомогенном катализе могут быть как молекулярными, так и ионными. Снижение энергии активации при катализе объясняется тем, что образование связи при присоединении катализатора уменьшает энергию связи соседних атомов, т. е. облегчает разрыв соседней связи. Чередование рвущихся и возникающих связей при образовании промежуточного соединения не только вызывает значительное снижение энергии активации, но и создает условия для возможности миграции связей в молекуле. Осуществляется это либо путем присоединения иона в одном месте молекулы и отщепления его в другом, либо путем образования циклических соединений.

Наиболее вероятен катализ с образованием шестичленных и пятичленных циклов. При образовании шестичленного цикла требуется меньшая энергия, чем для четырехчленного, так как в шестичленном цикле электронные оболочки удалены дальше друг от друга. Могут, однако, встречаться и трехчленные и семичленные циклы. При образовании промежуточного соединения создаются условия для внутримолекулярной перегруппировки, проходящей с меньшей затратой энергии, чем межмолекулярное взаимодействие.

Ионные промежуточные соединения. При ионном катализе, как указывалось выше, возможны два пути: присоединение иона в одном месте, миграция связей в молекуле за счет этого, отщепление иона в другом месте молекулы. Так, например, рассмотренная в § 32 реакция йодирования ацетона может быть представлена следующей схемой:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ H{-}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H^+ \rightleftarrows H_{\times}\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\pm OH^+ \rightleftarrows \begin{matrix}CH_3 \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{-}OH + H^+.$$

Далее быстро протекает реакция

$$\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ C\cdots\cdots O \times H \\ \| \qquad\quad \vdots \\ CH_2\cdots J \times J\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3 \\ CH_2J\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + HJ.$$

Перечеркнуты рвущиеся связи, пунктиром обозначены образующиеся. Такой путь реакции обусловлен тем, что соединения, содержащие карбонильную группу, имеют очень слабо выраженные основные свойства. Результатом присоединения протона является переход связи $C{=}O$ в связь $C{=}C$, т. е. миграция двойной связи по молекуле, после чего идет присоединение йода по двойной связи и переход связи $C{=}C$ в $C{=}O$. Ионные промежуточные соединения могут быть циклическими, как, например, в реакциях изомеризации, и миграции двойной связи под действием иона OH^-

$$C_6H_5{-}\overset{\displaystyle CH}{CH}{=}CH_2 \;(\text{H} \cdots \bar{O}) \rightarrow C_6H_5{-}H \times CH{\cdots}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \;(\bar{O} \times H) \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_3 + OH^-$$

или в реакции дегидратации спирта

$$(CH_3)_2{=}C\begin{matrix}CH_2{-}H \\ O{-}H\end{matrix} \;\; OH_2^+ \rightarrow (CH_3)_2{=}C\begin{matrix}CH_2 \times H \cdots OH_2^+ \\ \times O \cdots\cdots H \times \\ | \\ H\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2{=}C{=}CH_2 +$$

$$+ H_2O + H_3O^+$$

Есть основания полагать, что реакция нейтрализации не есть простой перенос протона, а идет через образование пятичленного комплекса

$$\overset{+}{H_2O}\begin{matrix}H \\ \bar{O} \\ | \\ H\end{matrix} \;\; \begin{matrix}O{-}H \\ | \\ H\end{matrix} \rightarrow \overset{+}{H_2O}\begin{matrix}\times \; H\cdots O{-}H \\ \overset{+}{H} \\ \bar{O} \\ | \\ H\end{matrix} \rightarrow 3H_2O$$

При катализе металлическими ионами нередко большое значение имеет образование внутренних комплексов с металлом (хелатов). Например, при декарбоксилировании α-кетокислот катализаторами могут быть ионы многих металлов, в том числе постоянной валентности, как, например, Zn^{2+} и Al^{3+}.

$$\bar{O}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{C}H}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CO\bar{O}+M^{n+}+H^{+}\rightarrow O{=}C\times CH(R)-C(H)\langle O\cdots M^{n-2}\cdots O\rangle CO + H^{+}+CO_2\rightarrow$$

$$\overset{R}{\overset{|}{CH}}(H^{+})\pm C(=O\times M^{n-2}\times O)CO + CO_2\rightarrow RCH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COO^{-}+M^{n+}+CO_2$$

Нетрудно видеть, что в приведенных выше примерах ионного катализа реакции осуществлялись через внутримолекулярный перенос заряда.

Особую роль хелатные комплексы имеют в ферментативном катализе, где металлхелатные соединения нередко сами являются активными катализаторами, образуя молекулярные соединения с субстратом.

М о л е к у л я р н ы е   п р о м е ж у т о ч н ы е   с о е д и н е н и я. Как указывалось выше, образование циклических соединений с катализатором ведет к облегчению разрыва связей. Так, реакция сульфирования бензола в растворе протекает по следующему механизму:

$$C_6H_5{-}H + HO{-}SO_2{-}OSO_3H \;(SO_2{=}O,\ O{<}^{SO_3H}_{H}) \rightarrow [C_6H_5\times H{-}O(SO_3H)\times H \cdots SO_2\pm O] \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2SO_4.$$

Возможно, однако, и образование молекулярного соединения с катализатором. Тогда снижение энергии активации достигается тем, что катализатор предоставляет пустую, незанятую орбиту и тем облегчает электронные перегруппировки. Такими функциональными катализаторами могут быть соединения бора, алюминия и другие. Возможно, что пинаколиновая перегруппировка протекает по схеме

$$CH_3-\overset{\overset{H}{O}}{\overset{|}{C}}(CH_3)-\overset{\overset{H\ K}{O}}{\overset{|}{C}}{=}(CH_3)_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\times\,H}{O}}{\overset{\|}{C}}-\overset{\overset{H\cdots K\ H}{O}}{\overset{+}{C}}{=}(CH_3)_2\ (\times CH_3) \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(CH_3)_3 + H_2O + K$$

Здесь K — молекула катализатора.

Вероятно, так же идет присоединение кислот к олефинам с участием BF_3 в качестве катализатора

$$R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{O}}+\rangle C{=}C\langle (BF_3)\rightarrow \left[\begin{matrix}R-C{=}O\\ +|\quad\times\\ O\ BF_3\ H\\ \rangle C\ \pm\ C\langle\end{matrix}\right]\rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\rangle CCH\langle + BF_3$$

Значение образования молекулярных соединений в гомогенном катализе связано с тем, что они обладают рядом особенностей.

1. Энергия активации образования молекулярных соединений очень мала. Например, образование молекулярного соединения BF_3 с NH_3 требует энергии активации меньше 2 *ккал*.

2. Молекулярное соединение образуется всегда с выделением тепла — от 2—3 до нескольких десятков килокалорий. При дальнейшей реакции молекулярного соединения с образованием продукта реакции энергия активации этой стадии снижается на величину теплоты образования исходного молекулярного соединения.

3. Образование молекулярного соединения, как правило, сопровождается поляризацией связей. Реакции между полярными связями идут с пониженной энергией активации.

Образование молекулярных соединений не исключается и при ионном катализе. Установлено, что некоторые металлические ионы Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, MnO_4^- могут активировать молекулярный водород в водных растворах. Ионы Ag^+ катализируют гомогенную гидрогенизацию растворенных веществ, например иона $Cr_2O_7^{2-}$, при температурах 30—70° С. По-видимому, в первой стадии образуется молекулярное соединение $\begin{matrix} H \\ \vdots \\ H \end{matrix} > Ag^+$, в дальнейшем же идет реакция

$$Ag^+H_2 + Ag^+ \rightarrow 2AgH^+.$$

Ион AgH^+ восстанавливает связь Cr=O в Cr—OH.

§ 35. Кислотный и основной катализ

Ионы водорода и гидроксила могут катализировать многие реакции и в первую очередь реакции гидролиза. Каталитическими свойствами этих ионов в значительной степени объясняется влияние pH среды на протекание различных реакций. Поэтому кислотно-основной катализ, являясь одним из наиболее распространенных видов катализа в растворах, занимает особое положение среди других каталитических процессов. Согласно протолитической теории кислот и оснований Бренстеда, к кислотам относятся вещества, способные отдавать протон, к основаниям — вещества, способные к присоединению протона. Между основанием B и кислотой HA в растворе устанавливается равновесие

$$B + HA \rightleftarrows BH^+ + A^-. \qquad (a)$$

Здесь BH^+ и A^- — сопряженные кислота и основание. Это равновесие характеризуется константой равновесия

$$K' = \frac{a_{HA}\, a_B}{a_{A^-}\, a_{BH^+}} = \frac{a_{HA}\, f_B}{a_{A^-}\, f_{BH^+}} \cdot \frac{c_B}{c_{BH}} = \frac{1}{K}, \qquad (87)$$

где a — активность, c — концентрация, f — коэффициенты активности. Константа протолитического равновесия K равна отношению констант диссоциации сопряженных кислот K_{HA} и K_{BH^+}

$$K = \frac{K_{HA}}{K_{BH^+}},$$

где K_{HA} и K_{BH^+} — константы процессов диссоциации.

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-, \qquad (б)$$

$$BH^+ \rightleftarrows H^+ + B. \qquad (в)$$

Реакции (б) и (в) изолированно идти не могут, так как протон не существует в свободном виде в растворах, протон может только передаваться от кислоты к сопряженному с ней основанию. Поэтому можно измерить величину K, характеризующую протолитическое равновесие реакции (а), но нельзя определить непосредственно K_{HA} и K_{BH^+}. Если одну из этих констант, например K_{HA}, принять условно равной единице, то из измеренных величин K можно вычислить K_{BH^+}, т. е. величины констант диссоциации остальных кислот и оснований. Положим $K_{HA} = 1$, т. е

$$\frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}} = 1.$$

Тогда

$$\frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}. \qquad (88)$$

Обозначим величину $a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$ через h_0 и $-\lg h_0 = H_0$. Из уравнения (87) следует, что

$$pK' = H_0 + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B}.$$

$\frac{C_{BH^+}}{C_B}$ характеризует способность основания присоединять протон, h_0 принято называть кислотностью, а H_0 функцией кислотности. В качестве стандартного состояния обычно принимается чистый растворитель (вода), т. е. реакция

$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+,$$

для которой константа равновесия K_{HA} условно положена равной единице. Поэтому для воды и разбавленных водных растворов

$$h_0 = C_{H_3O^+}, \quad H_0 = pH.$$

Из уравнений (87) и (88) следует

$$\frac{c_{BH^+}}{c_B} = Kh_0, \tag{89}$$

а так как полная концентрация основання C_{B_0} равна

$$c_{B_0} = c_B + c_{BH^+},$$

$$\frac{c_{BH^+}}{c_{B_0}} = \frac{Kh_0}{1 + Kh_0}. \tag{90}$$

При кислотно-основном каталнзе между каталнзатором (кислота или основанне) и субстратом пронсходнт протолитическая реакцня. Протон переносится от одного реагирующего вещества (катализатора) к другому (субстрату) с последующей депротонизацией субстрата. Примеры таких реакций приведены в § 34. Роль кнслоты как каталнзатора своднтся к созданию протонизнрованных частнц реагнрующего вещества. Являясь сильным акцептором электронной пары, протон может производить перераспределенне и разрыхление энергий связн, делая молекулу субстрата более реакционноспособной.

Если каталнзатором является кислота, то субстрат можно рассматрнвать как сопряженное с этой кнслотой основание. Полагая, что процесс протоннзацнн субстрата протекает быстро и реакция ндет только через протонизнрованные формы молекул, для простейшей реакции мономолекулярного распада

$$1)\ B \rightarrow C + D$$

нмеем следующие стадии.

а) Быстро протекающая стадия протонизацнн нсходного вещества катализатором

$$B + HA \rightleftarrows BH^+ + A^-.$$

Согласно уравнению (90)

$$c_{BH^+} = \frac{Kh_0}{1 + Kh_0} c_{B_0}.$$

б) Медленная (лнмитнрующая) стадня распада протоннзированной молекулы

$$BH^+ \rightarrow CH^+ + D.$$

Скорость реакцин определяется скоростью самой медленной стадин

$$v = kc_{BH^+} = k\frac{Kh_0}{1 + Kh_0} c_{B_0},$$

где κ — константа скоростн.

Если $Kh_0 \ll 1$, т. е. при малой протонизацнн реагирующего вещества, что характерно для спецнфического каталнза ионами водорода, то экспериментальная скорость реакцнн $v_э$ равна

$$v_э = kKh_0c_{B_0},$$

а экспериментальная константа скорости $k_э$

$$k_э = kKh_0.$$

Последнее выражение носит название **соотношения Хамметта**. Соотношение Хамметта подтверждено экспериментально для таких реакций, как разложение муравьиной кислоты концентрированной (85—99%) серной кислотой

$$HCOOH + H_2SO_4 \rightarrow CO + H_3O^+ + HSO_4^-$$

и Бекмановская перегруппировка оксима ацетофенона в 93—99% раствора H_2SO_4

$$\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\displaystyle CH_3CC_6H_5}{\|}} \rightarrow \underset{\displaystyle NC_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3COH}{\|}}$$

Соотношение Хаметта подтверждается также для реакции гидролиза этилацетата в присутствии соляной кислоты, гидролиза цианамида азотной кислотой, гидролиза сахарозы в присутствии $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3 при концентрациях кислот от 0,1 до 7,0 *моль/л* и ряда других реакций.

в) Быстро протекающая стадия депротонизации конечного продукта, не влияющая на скорость реакции в целом

$$CH^+ + A^- \rightleftarrows C + HA.$$

2) Мономолекулярная реакция разложения

$$B \rightarrow C + D$$

проходит с участием двукратно протонизированной молекулы, т. е. через стадии

а) $B + HA \rightleftarrows BH^+ + A^-$,

б) $BH^+ + HA \rightleftarrows BH_2^{2+} + A^-$,

в) $BH_2^{2+} \rightarrow CH_2^{2+} + D$,

г) $CH_2^{2+} + 2A^- \rightleftarrows C + 2HA$.

Первая, вторая и четвертая стадии протекают быстро с установлением равновесия

$$K_1 = \frac{a_{HB^+} a_{A^-}}{a_B\, a_{HA}}, \quad K_2 = \frac{a_{BH_2^{2+}} a_{A^-}}{a_{BH^+} a_{HA}}.$$

Третья стадия является лимитирующей. Экспериментальная скорость реакции равна

$$v = kc_{BH_2^{2+}} = kK_1K_2c_B\left(\frac{a_{HA}}{a_{A^-}}\right)^2 \frac{f_B}{f_{BH_2^{2+}}} \approx kK_1K_2h_0^2c_B.$$

Общая концентрация реагирующего вещества C_{B_0} равна

$$c_{B_0} = c_B + c_{BH^+} + c_{BH_2^{2+}} \approx c_B (1 + K_1 h_0 + K_1 K_2 h_0^2),$$

отсюда

$$v = \frac{k K_1 K_2 h_0^2 c_{B_0}}{1 + K_1 h_0 + K_1 K_2 h_0^2}.$$

При условии $K_1 h_0 + K_1 K_2 h_0^2 \ll 1$

$$v = k K_1 K_2 h_0^2 c_{B_0} = A h_0^2 c_{B_0}.$$

Здесь $A = \kappa K_1 K_2 = \text{const}$ и экспериментальная константа скорости $к_э$ равна

$$k_э = A h_0^2.$$

Такому закону подчиняется кинетнка ряда реакцнй в концентрированных растворах сильных кнслот.

3) Процесс протоннзацни соедннения пронсходнт одновременно с отщеплением воды, напрнмер

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftarrows R^+ + H_2O + HSO_4^-$$

$$K' = \frac{a_{ROH} \cdot a_{H_2SO_4}}{a_{R^+} \cdot a_{HSO_4^-} \cdot a_{H_2O}} = \frac{1}{K}.$$

Отношение концентраций протонизнрованных и непротоннзированных молекул, характернзующее степень перехода протона к субстрату, равно

$$\frac{c_{R^+}}{c_{ROH}} = \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{HSO_4^-} \cdot a_{H_2O}} \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} = K \frac{h_0}{a_{H_2O}}.$$

Обозначим величнну $\frac{h_0}{a_{H_2O}}$ через i_0, i_0, подобно h_0, является мерой сродства протона к основанию

$$i_0 = \frac{h_0}{a_{H_2O}}, \quad -\lg i_0 = I_0 = H_0 + \lg a_{H_2O}.$$

Величина $-\lg i_0 = I_0$, так же как H_0, является функцией кислотности н называется I_0-функцией. Учитывая, что общая концентрация основания c_R^0 равна

$$c_R^0 = c_{R^+} + c_{ROH},$$

получаем

$$\frac{c_{R^+}}{c_R^0} = \frac{c_{R^+}}{c_{R^+} + c_{ROH}} = \frac{K i_0}{1 + K i_0}. \tag{91}$$

В реакциях, протекающих с дегидратацией, константы скорости меняются пропорционально величине i_0.

К реакциям типа

$$XOH + 2H_2SO_4 \rightleftarrows X^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

относятся реакции с образованием частиц NO_2^+ при нитровании, HSO_3^+ — при сульфировании и т. п. Нитрование в концентрированных растворах протекает по схеме

$$HNO_3 + H^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

$$\gt C-H + NO_2^+ \rightarrow \gt C-NO_2 + H^+,$$

сульфирование олеумом

$$SO_3 + H^+ \rightleftarrows SO_3H^+$$

$$\gt C-H + SO_3H^+ \rightarrow \gt CSO_3H + H^+.$$

При катализе основаниями можно получить аналогичные зависимости. В этом случае субстрат будет играть роль кислоты и скорость реакции будет определяться скоростью отщепления протона. Следует учесть, что согласно протолитической теории к кислотам и основаниям относятся катионы и анионы, способные отщеплять или присоединять протон, как, например, NH_4^+, HCO_3^-, CH_3COO^-, Cl^- и т. д.

Ионы, помимо каталитического действия, могут вызывать чисто кинетический или чисто термодинамический эффекты — первичный и вторичный солевой эффекты, рассмотренные в §§ 19 и 20, которые сказываются на скорости реакции, но не являются каталитическими.

ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

Мельвин-Хьюз. Кинетика реакций в растворах. М—Л., ГОНТИ, 1938.

В. Лангебек. Органические катализаторы. М., ИЛ, 1961.

Г. М. Шваб. Катализ. Л., Госхимиздат, 1934.

С. Беркман, Д. Морелл, Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.

Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Проблемы кинетики и катализа, X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Катализ. Исследование гомогенных процессов. М., ИЛ, 1957.

Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960.

А. И. Шатенштейн. Теории кислот и оснований. М.—Л., Госхимиздат, 1949

А. И. Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л., Госхимиздат, 1959.

Химия координатных соединений. М., ИЛ, 1960.

Уч. зап. МГУ, вып. 174. Изд-во МГУ, 1955.

ГЛАВА VII

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

§ 36. Специфика гетерогенного катализа

Специфичным для гетерогенного катализа является протекание реакции на поверхности раздела фаз. На поверхности раздела фаз могут протекать самые различные процессы:

1) взаимодействие атомов кристаллической поверхности с газообразными молекулами;

2) взаимодействие тонкого аморфного слоя (коллоидных размеров) поверхности с газообразными молекулами;

3) взаимодействие поверхностного твердого раствора на кристаллической поверхности (поверхностные окислы, поверхностные гидриды) с газообразными молекулами;

4) взаимодействие отдельных атомов, адсорбированных на поверхности, с газообразными молекулами;

5) взаимодействие двух адсорбированных молекул между собой.

Сложность и разнообразие процессов, могущих протекать на поверхности раздела, в значительной степени определяют собой многочисленность теорий катализа, на первый взгляд противоречащих друг другу. Однако эта противоречивость в значительной степени кажущаяся. Каждая из теорий объясняет ту или иную сторону различных процессов, протекающих на поверхности раздела. Для многих реакций, как, например, разложение метанола на окиси цинка, нанесенной на силикагеле, каталитически активной является кристаллическая поверхность. Для ряда других реакций каталитически активной может быть не вся поверхность, а только отдельные ее участки — активные центры.

Явление отравления катализаторов микродозами яда, недостаточными для покрытия всей поверхности, работы Кобозева по изучению каталитического действия адсорбционных катализаторов при малых степенях заполнения, опыты Варбурга по окислению аминокислот на активированном угле, обработанном микродозами солей железа, работы Рогинского и его сотрудников, по-

казавшне налнчне энергетической неоднородности поверхности, и ряд других фактов свидетельствуют о том, что в каталнзе существенную роль могут играть активные центры, присутствующие на каталитическн инертной кристаллической поверхности.

Если две несмешнвающиеся фазы, например газ — твердое тело илн газ — жидкость, привести в соприкосновение, то почти всегда концентрация в одной из фаз у поверхности раздела больше, чем в объеме. Это концентрирование вещества у поверхности называется адсорбцией. Адсорбция сопровождается убылью свободной энергии и энтропии, так как связывание молекулы на поверхности раздела приводит к потере некоторых степеней свободы. Поэтому адсорбция всегда является экзотермическим процессом.

Различают физическую и хнмическую адсорбцию. Теплота физнческой адсорбции как правило 1—3 *ккал/моль* и не превышает 6 *ккал/моль,* тогда как теплота химической адсорбции того же порядка, что и теплота активации, 10—100 *ккал/моль*. Связано это с тем, что при хемосорбции происходят переносы электронов между адсорбентом и адсорбатом. Хемосорбция происходит за счет валентных сил, которыми обладает любая поверхность в силу ее ненасыщенности. При хемосорбции образуются поверхностные химические соединения. При образовании химических соединений требуется преодоление энергетического барьера. Поэтому хемосорбция, в отличие от физической адсорбцин, требует энергни активации того же порядка, что н при гомогенных химических реакциях.

Физическая адсорбция, не требующая энергии активации, протекает быстро, тогда как хемосорбция может идти медленно. При физической адсорбции адсорбирующиеся молекулы могут прн достаточно больших давлениях покрывать всю поверхность адсорбента. Вследствие этого физическая адсорбция может применяться для определения величины поверхностн твердого катализатора. При хемосорбции может быть покрыта только часть поверхности — участки, способные вступать в химическое взаимодействие с адсорбируемым веществом.

По механизму физическая адсорбция аналогична конденсации пара на поверхности образующейся из него жидкости. Физическая адсорбция сравнительно малочувствительна к природе адсорбента. Хемосорбция в большинстве случаев растет с температурой из-за наличня энергии активации, физическая адсорбция всегда растет с понижением температуры. Хемосорбция может быть локализованной, когда отдельные участки энергетически, а следовательно, и адсорбционно неоднородны и адсорбированные частицы не могут перемещаться по поверхности, н нелокализованной, прн которой адсорбированные частицы могут диффундировать по поверхности. В нелокализованной адсорбции осуществляется катализ всей поверхностью, в локализованной — катализ активными центрами.

При взаимодействии атомов одиородной крнсталлической поверхиости с молекулами газа возможиы следующне варианты (рис. 33).

I область — область так иазываемой «фнзической», т. е. Вандер-Ваальсовой адсорбции. Энергия взаимодействия здесь порядка 1 *ккал,* при этом образуются малопрочные соединеиия с поверхиостью без деформации молекул и ослабления связи между атомами в них.

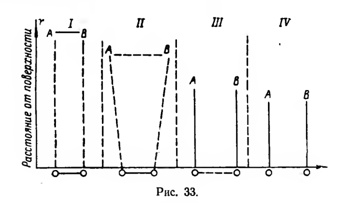


Рис. 33.

II область — область хемосорбции. Здесь молекулы газа прочнее связаиы с поверхностью; для хемосорбцнн необходимо преодолеиие эиергетнческого барьера. Причииой налнчня эиергии активации является отталкиваиие электроиных облаков молекул газа и атомов поверхности. Деформация электрониого облака при приближении молекул газа к поверхиости влечет за собой и деформацию в положеиии атомов в молекуле газа — увеличивает расстояние между нними. Энергня барьера того же порядка, что и в обычных химических реакциях.

Вследствие того, что хемосорбция требует энергни активации, ее иазывают еще активироваиной адсорбцией. Активированиую адсорбцию можно рассматривать как образование «замороженного» активированиого комплекса газ — поверхиость. Эта область наиболее важна для катализа, и происходящие здесь процессы объясняются мультиплетиой теорией катализа, осиовы которой будут рассмотреиы ниже.

III область представляет собой предельный случай хемосорбции с образованием атомов или радикалов в результате разрыва связей в адсорбированиой молекуле. К этой области также применима мультиплетиая теория катализа Балаидииа. Однако специфика происходящих здесь процессов рассматривается в электрониой (Рогииского—Волькеиштейна) и раднкальной (Семеиова—Воеводского) теориях катализа.

Электроиная теория, являясь чисто физической теорией полу-

проводниковых катализаторов, ставит своей задачей раскрытие электронного механизма элементарного акта катализа. Электронная теория рассматривает кристалл как единое целое и устанавливает неизбежность энергетической неоднородности даже у идеально гладкой кристаллической поверхности. Вместе с тем электронная теория учитывает не только свойства поверхности катализатора, но доказывает и влияние наличия примесей в объеме на свойства поверхности. Основная область применения этой теории—окислительно-восстановительные реакции. Для реакций с присоединением протона или полярных молекул (гидролиз, конденсация, изомеризация, крекинг, гидратация и т. п.) эта теория малоприменима.

Радикальная теория рассматривает кристалл как громадный полирадикал, содержащий на поверхности свободные валентности. Радикальный механизм непосредственно вытекает из электронной теории катализа. По существу радикальная теория является изложением электронной теории на языке химии.

Радикальная и электронная теории представляют собой переход от теорий каталитического действия поверхности к теориям активных центров. Если учесть возможность миграции радикалов по поверхности, как это рассматривается в электронной теории, то взаимодействие адсорбируемого вещества с поверхностью можно рассматривать как образование поверхностного раствора. В этом случае каталитическая активность не сосредоточена на определенных участках поверхности, т. е. активна вся поверхность. Если же в силу каких-либо причин свободные валентности локализованы на определенных участках поверхности, то по механизму действия такой вид катализа является катализом с помощью активных центров.

Активными центрами могут являться:

1) Отдельные участки кристаллической поверхности. К этому случаю катализа также применима теория Баландина с учетом энергетических поправок на влияние энергетической неоднородности поверхности катализатора, а также (частично) теория пересыщения Рогинского.

2) Адсорбированные атомы или молекулы при степени заполнения поверхности Θ порядка 0,1—1. Рогинский указывает, что на металле пленка атомов кислорода в 2—3 слоя дает тот же эффект в отношении полупроводниковых свойств, что и объемный окисел, и что металлы всегда покрыты пленкой окислов или гидридов. Физическая сторона поведения таких катализаторов рассматривается в электронной теории, однако химия образования поверхностных растворов, а также специфика протекания реакций в таких растворах изучены еще недостаточно, причем только для реакций на поверхности жидкой фазы.

3) Адсорбированные атомы или молекулы при $\Theta < 0{,}1$. Этот случай катализа рассматривается в теории Кобозева. Теория Кобозева дает возможность экспериментально определить и рас-

считать число атомов в активном центре, площадь миграции, число миграционных ячеек и каталитическую активность одного центра. Недостатком теории ансамблей Кобозева является отсутствие химического подхода к явлению катализа. Хотя Кобозев и исходит из положения о том, что носителем каталитической активности является ансамбль, т. е. группа небольшого числа атомов (в среднем 2—4), специфика химизма взаимодействия отдельных изолированных атомов с молекулами газа в его работах не рассматривается.

IV область (рис. 33) является областью образования объемной фазы соединения газообразных молекул с катализатором. Как показано Боресковым, эта область не может иметь никакого значения для катализа.

Единая теория гетерогенного катализа, которая позволяла бы разрабатывать метод подбора, способа приготовления катализаторов, предсказывала бы их свойства для любых реакций и т. п., имеет особое значение для практики катализа, так как каталитические процессы приобретают все большее значение в промышленности.

Вместе с тем наблюдается тенденция перехода от гомогенного к гетерогенному катализу, как, например, переход от камерного к контактному способу получения серной кислоты. Это объясняется производительностью и технологичностью гетерогенного катализа, его высокой селективностью и, как следствие этого, большей чистотой продуктов гетерогенного катализа по сравнению с гомогенными. Наконец, в последние годы обнаружилась тенденция к замене ферментативного катализа гетерогенным. Это связано с большей доступностью сырья для гетерогенных каталитических процессов по сравнению с ферментативными.

Все вышесказанное определяет ведущее значение гетерогенного катализа для промышленных каталитических процессов. Однако, как указывалось выше, единой теории гетерогенного катализа не существует, хотя имеющиеся теории, объясняющие те или иные стороны гетерогенного катализа, уже позволяют делать предсказания, имеющие значение для промышленности, как, например, теория пересыщения Рогинского. Мультиплетная теория Баландина уже в настоящее время позволяет для ряда практически важных реакций определить, возможно или нет улучшить катализатор при данных условиях проведения реакции, а также предсказать последовательность сложных каталитических реакций и т. д.

В связи с этим необходимо рассмотреть по крайней мере шесть теорий гетерогенного катализа, объясняющих те или иные специфические особенности гетерогенно-каталитических процессов. Такими теориями являются:

1) мультиплетная теория А. А. Баландина, признаваемая большинством химиков за ядро будущей единой теории катализа;

2) теория катализа кристаллической поверхностью;

3) теория пересыщения С. З. Рогинского — теория приготовления катализаторов;

4) электронная теория С. З. Рогинского и Ф. Ф. Волькенштейна;

5) радикальная теория Н. Н. Семенова и В. В. Воеводского;

6) теорня ансамблей Н. И. Кобозева.

Все эти теории будут рассмотрены ниже.

§ 37. Хемосорбция

Как указывалось выше, хемосорбцня является существенным условнем возможности осуществления гетерогенного каталнза. Хемосорбцня — процесс обратимый, связанный с установлением динамического равновесия адсорбция — десорбция. Для энергетическн однородной поверхности количественным выражением адсорбции является уравненне Ленгмюра. Согласно И. Ленгмюру, число адсорбирующихся в секунду молекул пропорционально числу ударов молекул о поверхность, в свою очередь пропорциональному давлению. Если поверхность адсорбента равна единице, θ — часть ее, покрытая адсорбированными молекулами, а $1-\theta$ — свободная часть поверхности, то скорость адсорбции (заполнения поверхности) равна

$$\frac{d\theta}{dt}=k_1p(1-\theta).$$

Скорость десорбцнн пропорциональна занятой поверхности

$$-\frac{d\theta}{dt}=k_2\theta.$$

В равновесни эти скорости равны

$$k_1p(1-\theta)=k_2\theta,$$

откуда

$$\theta=\frac{k_1p}{k_2+k_1p}.$$

$\frac{k_1}{k_2}$ характеризует равновесие адсорбции и называется коэффициентом адсорбции

$$\frac{k_1}{k_2}=b, \quad \theta=\frac{bp}{1+bp}. \qquad \text{(VII, 18)}$$

Графически уравнение Ленгмюра представлено на рис. 34.

В гетерогенной реакции скорость процесса определяется или скоростью подвода реагирующих веществ или скоростью химической реакции. Если определяющей (наиболее медленной) стадией является химическая реакция, то скорость ее будет, как указывалось в главе IV, пропорциональна поверхностной концентрации вещества. Последняя характеризуется величиной θ

в уравнении (VII, 18). Поэтому скорость каталитической реакции будет равна

$$\frac{dx}{dt} = k'\theta.$$

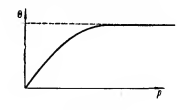
Изотерму адсорбции Ленгмюра (рис. 34) можно разбить на три участка.

1) Адсорбция слабая, мало p или b, т. е. $k_1 \ll k_2$. Тогда адсорбция прямо пропорциональна давлению (или концентрации).

$$\theta = bp$$

и реакция протекает по первому порядку

$$-\frac{dx}{dt} = k\theta = kbp.$$



Рнс. 34.

2) Адсорбция сильная, молекулами покрыта почти вся поверхность, велико p или b, $\theta \approx 1$.

$$-\frac{dx}{dt} = k\theta = k.$$

Уравнение скорости реакции имеет нулевой порядок.

3) Адсорбция средней силы. Порядок уравнения скорости лежит между первым и нулевым, т. е. порядок дробный

$$-\frac{dx}{dt} = k\theta = k'p^{\frac{1}{n}},$$

где $0 < n < 1$.

Прн выводе нзотермы Ленгмюра предполагалось, что:

1) адсорбцня локалнзована н пронсходнт только прн столкновеннн газа со свободнымн центрамн поверхностн;

2) каждый центр может адсорбировать только одну частнцу, т. е. пределом адсорбцни является налнчне мономолекулярного слоя на поверхностн;

3) энергия адсорбированной молекулы по всей поверхностн одннакова и не завнснт от налнчня поблизостн адсорбнрованных молекул; все центры равноценны н обладают одной н той же теплотой адсорбцнн.

Первые два условня выполняются часто, последнее же редко. Неоднородность поверхностн может носнть двоякий характер.

а) Поверхность твердого тела энергетнчески неоднородна, не все адсорбционные центры одннаковы. Теплоты адсорбцнн на разлнчных центрах различны. Для совокупностн однородных центров можно запнсать уравнение нзотермы Ленгмюра

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = b_i p.$$

b_i меняется с температурой по закону

$$b_i = A_i \frac{q_i}{RT}.$$

Вся занятая поверхность θ складывается нз суммы занятых однородных частей поверхностн. Доля всей поверхностн, занятая адсорбнруемым веществом, равна

$$\theta = \frac{\sum_i \theta_i n_i}{\sum_i n_i} = \sum_i \frac{n_i}{\Sigma n_i} \frac{b_i p}{1 + b_i p}. \qquad (92)$$

Здесь n_i — доля центров данного сорта. Если центры распределены по экспоненциальному закону

$$n_i = n_0 e^{-\frac{q_i}{q_m}},$$

где q_i — теплоты адсорбции на адсорбционных центрах, q_m — теплота при максимальной адсорбции, то в случае небольших заполнений θ сумму в уравнении (92) можно вычислить и

$$\ln \theta = (a_0 p)^{\frac{RT}{q_m}}$$

или

$$\theta = cp^{\frac{1}{n}}, \qquad (VII,19)$$

где a_0, c и n постоянные.

В (VII,19) показатель степени является функцией температуры, причем n обычно уменьшается с температурой. Уравнение (VII,19) является изотермой адсорбции Фрейндлиха. Уравнение (VII,19), как эмпирическая зависимость, было подробно исследовано и применено к адсорбции Фрейндлихом (1907 г.). Теоретически изотерма адсорбции Фрейндлиха была выведена в 1934 г. Я. Б. Зельдовичем.

б) Поверхность твердого тела энергетически однородна, но благодаря взаимодействию между адсорбированными частицами теплота адсорбции меняется с изменением θ. В простейшем случае теплота адсорбции меняется линейно с заполнением

$$q = q_0 (1 - \alpha\theta),$$

где α — константа, q_0 — теплота адсорбции при $\theta = 0$. Тогда для отдельного центра

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_0 p e^{\frac{q_0 (1-\alpha\theta)}{RT}},$$

откуда

$$\ln p = -\ln A_0 + \frac{q_0 \alpha \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1-\theta},$$

где

$$A_0 = a_0 e^{\frac{q_0}{RT}}.$$

В области средних заполнений $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ меняется медленно, для хемосорбции же вообще

$$q_0 \alpha \gg RT.$$

Поэтому, положив

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} \approx \ln 1 = 0,$$

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln A_0 p. \qquad (VII,20)$$

Уравнение (VII,20) выведено в 1940 г. М. И. Темкиным.

Если участки с различными теплотами адсорбции распределены равномерно по всей поверхности, то, как было показано М. И. Темкиным,

$$\theta = \frac{1}{\xi} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}, \qquad (93)$$

где ξ — постоянная, характеризующая неоднородность поверхности; a_0 — значение постоянной в уравнении Ленгмюра для участков с максимальной теплотой адсорбции q_0; a_1 — значение этой постоянной для участков с минимальной теплотой адсорбции q_1; p — равновесное давление адсорбируемого газа.

$$\xi = \frac{q_0 - q_1}{RT}.$$

При средних степенях заполнения, когда

$$0 \ll \theta \ll 1, \quad a_0 p \gg 1, \quad a_1 p \ll 1$$

уравнение (93) дает уравнение, аналогичное (VII.20),

$$\theta = \frac{1}{\xi} \ln a_0 p.$$

При малых степенях заполнения

$$\ln a_0 p \approx a_0 p, \quad \theta = \frac{a_0}{\xi} p,$$

т. е. адсорбция подчиняется закону Генри.

в) Наконец, если функция распределения теплот адсорбции постоянна в каких-то пределах от q_1 до q_2, а вне этих пределов равна нулю, то можно показать *, что количество адсорбированного вещества m меняется линейно с логарифмом концентрации адсорбирующегося вещества

$$m = m_0 \frac{RT}{\Delta q} \ln \frac{p}{\beta_2}. \tag{94}$$

Здесь m — количество адсорбирующегося вещества; m_0 — максимальное количество адсорбирующегося вещества,

$$\Delta q = q_1 - q_2,$$

$$\beta_2 = \frac{1}{b_2},$$

где b_2 — максимальное значение коэффициента адсорбции. Степень покрытия поверхности θ связана с количеством адсорбирующегося вещества соотношением $\theta = \frac{m}{m_0}$. При полном покрытии $\theta = 1$. Уравнение (94) было получено экспериментально А. Н. Фрумкиным и Шлыгиным в 1935 г.

При нелокализованной адсорбции среднее время жизни частицы на поверхности, т. е. средний промежуток времени между адсорбцией частицы и ее десорбцией τ, связан с теплотой адсорбции соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{q}{RT}}.$$

τ_0 зависит от числа степеней свободы, теряемых частицей при адсорбции и растет с увеличением числа степеней свободы, сохраняемых частицей при адсорбции. При локализованной адсорбции теряются три степени свободы поступательного движения и $\tau_0 \approx 10^{-16}$ *сек.* Если адсорбция нелокализованная, т. е. если частица может диффундировать по поверхности, то теряется только одна степень свободы поступательного движения и $\tau_0 \approx 10^{-13}$.

Таким образом, среднее время жизни частицы на поверхности при локализованной адсорбции меньше, чем при нелокализованной. Уменьшение числа степеней свободы приводит к уменьшению энтропии при адсорбции. В табл. 15 приведены величины изменения энтропии при хемосорбции, а в табл. 16 примеры локализованной и нелокализованной адсорбции.

* Д. А. Франк-Каменецкий. Усп. химии, 10, 544, 1941.

Таблица 15

Система	Температура, °К	ΔS, э. е.
CO на Cu	195—210	—14,9
CO на Au	195—210	—11,9
CO на W	273—293	—25,8
C_2H_4 на Cu	273—288	—33,4
C_2H_4 на Au	273—288	—42,5
N_2 на Fe	660—720	—46,2
H_2 на W	273—293	—24,1
H_2O на ZnO	600—660	—37,8

Таблица 16

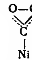
Неподвижные слои			Подвижные слои		
Система	Температура, °C	Теплота адсорбции, *ккал/моль*	Система	Температура, °C	Начальная теплота адсорбции, *ккал/моль*
O_2 на Ni	23	120	H_2 на Ni, Fe, Ta, W, Pd	23	45—27
O_2 на Fe	23	75	H_2 на Ni	—195	30
N_2 на W	23	95	C_2H_4 на Ni		
H_2 на Fe	—183	27	Fe, Ta, W, Rh, Cr	23	137—50
CO на Ni	23	35	N_2 на Fe	—195	10
CO на Fe (малая степень заполнения)	23	32	CO на Fe (большая степень заполнения)	23	32

§ 38. Поверхностные соединения

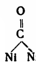
Свойства и строение поверхностных соединений еще мало изучены. Тем не менее уже имеющиеся данные позволяют считать, что свойства поверхностных соединнений отличны от свойств объемных соеднненний. Так, напрнмер, теплота хемосорбции кнслорода на поверхности вольфрама равна 160 *ккал* н значительно отличается от теплоты образования окиси вольфрама. CO, H_2, $(CN)_2$, H_2S, PH_3, AsH_3 образуют устойчивые пленки на поверхности платины, чем объясняются явлення отравления платиновых катализаторов.

Как правило, энергия связи в каталнтически активных поверхностных соединениях меньше, чем в обычных молекулах, что обусловливает относительную непрочность таких соединений. При образовании поверхностных соединений могут возникать или молекулярные соеднннення за счет слабых связей типа водородной, или молекулярные соединения с образованием гомео-

поляриой π-связи, либо происходит разрушеиие адсорбированиой молекулы иа атомы, радикалы или ноиы, т. е. связь с катализатором осуществляется либо σ-электроиами молекулы, или, иаконец, образуется ионная связь. Таким образом, в приицице возможиы молекулярные, атомиые, радикальиые и иоииые поверхиостиые соедниення. Так, методом инфракрасиой спектроскопии было показаио, что при адсорбции углекнслого газа на иикеле при 25° С и давлеиин 1,2 *мм* образуется соедииеиие



При адсорбции окнси углерода — соединение



Такое же соедииеиие образуется и при адсорбции на никеле углекислого газа при 100° С, вероятно, за счет восстановления CO_2 с диффузней кислорода в массу металла. При адсорбции паров дифениламниа иа прнродиом алюмосннликате-бентоиите в инфракрасиых спектрах поглощеиия появляются полосы поглощения с максимумами прн 500 н 680 *ммк,* тогда как самн пары имеют максимум поглощеиия при длиие волиы меньше 300 *ммк.* Максимум при 680 *ммк* совпадает с макснмумом поглощеиия радикал-иоиа нли так называемого семихиноиного амнна, образующегося иа первичиой стадии химического или фотохимического окисления днфеннламииа, когда молекула теряет одии электрон из свободиой пары электронов атома азота.

Нередко поверхностиые соедииення сами являются каталнзаторами. Так, реакции окисления водорода, окисн углерода, метаиола, изопропилового спирта иа серебре с эиергией активации 16—19 *ккал* протекают прн соударении окнсляемых молекул с поверхиостиыми кислородиыми соедннеиинями серебра. Было экспернмеитальио устаиовлено, что прогрев серебра при 700—800° в атмосфере кислорода прекращает иа этом катализаторе реакции окислеиия нзопропилового спнрта в ацетои молекулярным кислородом. Вместо окнсления иачииает идти реакция дегидрироваиия спирта с выделением водорода, которая ие ндет на металлическом серебре.

Как показали электрохимические измерения, при такой обработке катализатора образуется прочное поверхиостиое кислородиое соедииение. Это поверхиостиое соедииеиие может быть дегидрирующим катализатором, отрывая водород от молекул спнрта, но оио иеактивно в каталитической реакции окислеиия спирта.

При адсорбции метанола на силикагеле и алюмогеле образуются поверхностные соединения типа алкоголята

$$\begin{matrix} OCH_3 & & OCH_3 \\ | & & | \\ K & -O- & K \end{matrix}$$

Как установлено К. В. Топчиевой, различная прочность связи этих соединений приводит к тому, что на силикагеле при 400° метанол превращается в эфир и воду, тогда как на алюмогеле процесс распада идет дальше до этилена. Измерение потенциала поверхности при хемосорбции O_2 и H_2 показало, что на металлах образуются отрицательно заряженные слои NiH, PtH, WH, TeH, PtO, WO, т. е. возникает связь вида Ni^+— H^-. Этилен и ацетилен на никеле образуют положительно заряженные слои. Из данных по инфракрасной спектроскопии следует, что при хемосорбции насыщенных молекул O_2, N_2, H_2, CH_4 и его гомологов нередко наблюдается распад молекул на атомы и радикалы.

Адсорбционные слои можно изучать непосредственно методом электронного проектора. Электронный проектор основан на явлении вырывания электронов из микрокристалла сильным электрическим полем. Электроны падают на флуоресцирующий экран и создают на нем изображение поверхности острия, на котором светлым пятнам отвечают участки с наибольшей эмиссией. Увеличение доходит до 10^6. По виду изображения можно отличить отдельные хемосорбированные молекулы и ионы. При адсорбции на вольфраме H_2 дает ионы H^+ и H_2^+, O_2—O_2^+, N_2—N_2^+, C_2H_6—$C_2H_6^+$ и CH_3^+ и т. д.

Свойства поверхностных соединений зависят от строения и свойств адсорбирующихся молекул, от строения и свойств катализатора и от особенностей структуры поверхности катализатора. Катализаторы можно разделить на два класса активных твердых тел.

1) Катализаторы — активные относительно окислительно-восстановительных реакций: окисления, дегидрирования и гидрирования, ароматизации, синтеза и распада аммиака и других. Такие реакции сопровождаются электронными переходами и поэтому активными являются проводники электрического тока: металлы Pt, Ni, Fe, W, Co и другие, а также полупроводники — окислы, сульфиды, селениды, сульфаты, шпинели и т. д. Такие катализаторы обладают электропроводностью, заметной термоэлектронной эмиссией, внешним фотоэффектом и окраской. Эти свойства связаны с наличием во всем их объеме подвижных электрических зарядов.

2) Катализаторы — изоляторы. Чаще всего это или ионные кристаллы или ионные аморфные гели. Не имея свободных носителей тока в объеме, они, как правило, бесцветны. Эти катализаторы активны в кислотно-основном катализе. Они катализируют реакции, связанные с переходом протона: реакции дегид-

Таблица 17

Тнп реакции	Примеры реакции	Примеры катализаторов
Контактные окислительио-восстаиовительиые реакцнн		
Окнслеине ноиов в растворах	$Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + 2Fe^{3+}$	Pt, MnO_2, Co_3O_4
Разложение нестойких неоргаинческнх кислородных соедииеиий	$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2} O_2$ $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ $KClO_4 \leftarrow KCl + 2O_2$	Pt, Pd, CuO, NiO Pt, Co_3O_4, MnO_2, C. Fs_2O_3, NiO, MnO_2
Мягкое окисленне органических соедииений	$C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4O$ $C_4H_5OH \rightarrow CH_3CHO$, CH_3COOH	Ag, Cu, Cu_2O Pt, CuO, V_2O_5, Ag
Окисление органических соединеннй с деструкцией углеродного скелета	→ (C=O, O, C=O)	Окислы V, Fe, U, W и Mo
Полное окисление органнческих соединеннй	CnH_{2n+2}, CnH_{2n} $\rightarrow CO_2 + H_2$	Pt, Pd, $CuAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, MnO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Co_3O_4

Продолжение табл. 17

Тип реакции	Примеры реакции	Примеры катализаторов
Дегидрирование и дециклизация	Циклогексан → Бензол → Спирт → → Альдегид	Cr_2O_3, MoO_2, MnO, MnO_2
Окисление спиртов в альдегиды и кетоны	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O$	ZnO
Окисление окиси углерода	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	MnO_2 Fe_2O_3
Гидрирование ненасыщенных соединений	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ $C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{18}$	Ni, Pt, Pd, RuO, $CuO \cdot Cr_2O_3$, NiO, Cr_2O_3 $ZnO \cdot Cr_2O_3$, MoO_3, WS_2, ZnS, NiS
Деструктивное гидрирование	$C_8H_{18} \xrightarrow{H_2} 2C_4H_{10}$	MoO_3, WS_2
Дегидрирование алканов и цикланов	$CH_3C_6H_{11} \rightarrow CH_3C_6H_5$ $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$	Pt, Ni, Pd, CuO, Cr_2O_3 WS_2
Диспропорционирование водорода	3 [structural formula] → 2 [structural formula] + [structural formula]	Pt, Ni, Pd
Ароматизация (дегидроциклизация)	$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$	Pt, Co, Ni, Fe, ZnO, Al_2O_3, окислы Cr, Mn, U
Синтез и распад аммиака	$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$	Fe, W, OS, Re, Cu, Pt

Продолжение табл. 17

Тип реакции	Примеры реакции	Примеры катализаторов
Разложение металлорганических соединений	$Pb(C_6H_5)_4 \rightarrow Pb + 2(C_6H_5)_2$	Ni, Pt
	Кислотно-основные контактные реакции	
Дегидратация без изменения размера молекулы	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ $CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3CN + H_2O$	Al_2O_3, La_2O_3, TiO_2 WO_3, ZnO, K_2SO_4, KOH
Дегидратация с конденсацией	$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	Al_2O_3, ThO_2, H_3PO_4 (на носителе), алюмосиликаты, каолин
Гидролиз	$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$	H_3PO_4 (на носителе), Al_2O_3, $MgCl_2$, $CaCl_2$
Изомеризация углеводородов	$н\text{-}C_4H_{10} \rightarrow изо\text{-}C_4H_{10}$ Бутилен-1 → Бутилен-2	$AlBr_3$, $AlCl_3$, MoO_3 алюмосиликаты, SiO_2. CaO, Al_3PO_4, $Al_2(SO_4)_3$
Каталитический крекинг углеводородов		SiO_2, Al_2O_3, $AlCl_3$ H_3PO_4, CaO, алюмосиликаты, магний-силикаты, магний-титанаты
Отщепление HCl от RCl	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	BaF_2, MgF_2, $CaCl_2$

ратации, гидролиза, изомеризации, алкилирования, крекинга и т. п. К таким катализаторам относятся алюмосиликаты, кислоты, в том числе апротонного типа $AlCl_3$, BF_3 и т. д., а также многие окислы.

Примеры окислительно-восстановительных и кислотно-основных катализаторов приведены в табл. 17.

Классифицировать реакции в гетерогенном катализе по их электрической природе можно следующим образом:

1. Неионные (атомные) реакции.
2. Ионные реакции: а) окислительно-восстановительные, б) протонные.

К 1-му классу относятся реакции гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов, дегидрогенизации спиртов и аминов, гидрогенизации альдегидов, кетонов, нитрилов, реакции гидрогенолиза, синтеза аммиака и многие другие. Для каждой группы катализаторов и катализируемых ими реакций специфичны свои поверхностные соединения. Общие принципы изучения термодинамических свойств этих соединений и влияния этих свойств на кинетику каталитической реакции даны в мультиплетной теории А. А. Баландина.

§ 39. Мультиплетная теория катализа

Мультиплетная теория была предложена А. А. Баландиным в 1929 г. Согласно этой теории, катализ — явление химическое. Химические силы действуют на малых расстояниях. Из малого радиуса валентно-химических сил мультиплетная теория выводит, что в молекуле реагируют те атомы, которые непосредственно связаны с катализатором. Реагирующие атомы молекулы должны находиться непосредственно на поверхности катализатора.

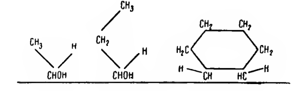


Рис. 35.

Например, при дегидрогенизации различных спиртов происходит разрыв двух связей и на поверхности находится одна и та же группа четырех атомов $\overset{|}{C}HOH$ (рис. 35). Так же может идти и дегидрогенизация циклогексана, где на поверхности катализатора будет находиться группа $H\overset{|}{C}—CH$.

Группу атомов, находящихся на поверхности катализатора, принято обводить рамкой. Радикалы и атомы, находящиеся над

поверхностью катализатора, относятся к зарамочным заместителям. Процесс дегидрогенизации спирта может быть представлен следующей схемой:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R_1-\boxed{\begin{array}{c} -\overset{|}{C}-O \\ |\quad | \\ H\ \ H \end{array}} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ R_1-\boxed{\begin{array}{c} -\overset{|}{C}=O \\ \\ H-H \end{array}} \end{array}$$

В процессе реакции дегидрогенизации спирта рвутся связи С—Н и О—Н и образуются связи С=О и Н—Н. Аналогично при дегидратации спирта рвутся связи С—О и С—Н и образуются С=С и Н—О:

$$\begin{array}{c} H \diagdown \\ R \diagup \end{array} \boxed{\begin{array}{c} C-C \\ |\quad | \\ H\ \ O- \end{array}} \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \\ -H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H \diagdown \\ R \diagup \end{array} \boxed{\begin{array}{c} C=C \\ \\ H-O- \end{array}} \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \\ -H \end{array}$$

Из приведенных схем нетрудно видеть, что в реакциях одного класса реагирует одна и та же группа атомов. Это дает возможность свести все многообразие реакций к сравнительно иемногим группам реакций. Для каждой группы реакций реагирующей оказывается одна и та же группа атомов. В табл. 18 приведены примеры групп реакций и соответствующих этим реакциям катализаторов.

Соприкасающиеся атомы катализатора и реагирующего вещества образуют промежуточный комплекс, в котором первоначальные связи деформированы, ослаблены, а реагирующие атомы связаны химическими силами с несколькими атомами катализатора. Такое промежуточное соединение «катализатор — реагирующие атомы» названо А. А. Баландиным мультиплетом. Схематически реакция

$$AB + CD \rightarrow AD + BC \qquad \text{(I)}$$

может быть изображена следующим образом:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{cc} & K \\ & \cdot \\ A & D \\ | & | \\ B & C \\ & \cdot \\ & K \end{array} & \begin{array}{c} K \\ \vdots \\ A \cdots D \\ \vdots \quad \vdots \\ B \cdots C \\ \vdots \\ K \end{array} \rightarrow & \begin{array}{c} K \\ \cdot \\ A-D \\ \\ B-C \\ \cdot \\ K \end{array} \end{array} \qquad \text{(II)}$$

Здесь К — атомы катализатора. В мультиплете все входящие в него атомы связаны друг с другом. Для того чтобы мультиплет мог образоваться, связь между атомами катализатора должна быть не слишком слабой, не слишком прочной. Величина связи между атомами зависит от химических свойств атомов и от расстояния между ними. Из последнего вытекает необходимость

Группа реакций	Индекс	Группа катализаторов
Дегидрогенизация углеводородов	$H_2=$ [C—C / H H] $=H_2$	Cr_2O_3, MoO_2, V_2O_5
Дегидрогенизация спиртов	$H_2=$ [C—O / H H]	Cu, MnO_2, ZnO, CdO
Дегидратация спиртов	$H_2=$ [C—C / H O] $=H_2$, —H	Al_2O_3, ThO_2, V_2O_5
Гидрогенизация олефинов	$H_2=$, $H_2=$ [C H / C H] (C=C)	Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Cr_2O_3, WS_2
Каталитический крекинг (один из типов реакции)	$H_2=$, $H_2=$ [C H / C—C] $=H_2$	$Al_2O_3 + SiO_2$
Миграция двойной связи	CH_3, H, H— [C H / C—C] (C=C) $=H_2$	Cr_2O_3, Pd
Гидролиз сложных эфиров	H, O=, CH_3— [C O / O H] —H	$SiO_2 \cdot nH_2O$
Декарбоксилирование	O=, H, CH_3—, H [C—O / C H]	Ni, Cu
Кетонизация кислот	$H_3\equiv$, HO, O= [C C / C O] CH_3, =O, —H	$CaCO_3$, $BaCO_3$, MnO, ThO_2

Группа реакций	Индекс	Группа катализаторов
Хлорирование	H_3— [C Cl | | H Cl]	$BiCl_3$, $SbCl_5$, C
Присоединение HCl к олефинам	H_2= [C Cl ‖ | H_2= C H]	$AlCl_3$, $BaCl_2$
Окисление олефинов	H_2= [C O ‖ ‖ H_2= C O] → → H_2= [C—O | | H_2= C—O]	Os, Cu

соответствия как в энергии, так и в расстояниях. Принципы геометрического и энергетического соответствия являются основными принципами мультиплетной теории катализа.

Принцип геометрического соответствия. Этот принцип заключается в соответствии между расстояниями атомов и элементами симметрии реагирующей молекулы и катализатора. Реакция облегчается, когда атомы входят в ложбины поверхностной части кристаллической решетки. Эти ложбины представляют собой энергетические ямки потенциальной энергии на поверхности твердого тела и играют роль свободных валентностей. Именно здесь поместились бы атомы катализатора при дальнейшей кристаллизации его.

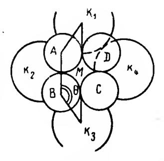


Рис. 36.

Направление валентностей на поверхности твердого тела зависит от характера его кристаллической решетки. На рис. 36 представлена геометрическая модель силового поля потенциальной энергии атомов, изображаемых в виде шаров. На рисунке показано расположение атомов катализатора K_1, K_2, K_3 и K_4 и реагирующих веществ A, B, C и D в реакции (I), протекающей по дублетному механизму.

В зависимости от числа связей, разрываемых в процессе реакции, в промежуточный комплекс могут входить два, три, четыре и шесть активных центров — атомов катализатора. При двух разрываемых связях переходный комплекс называется дублетом, при трех — триплетом, шести — секстетом. Реагирующие атомы образуют с атомами катализатора «замороженное» переходное состояние. При дублетном механизме в мультиплете — четыре атома (рис. 36). Но при протекании реакции вправо деформации подвергаются связи под воздействием двух атомов — катализатора K_1 и K_3, влево — атомов K_2 и K_4. Направление реакции зависит не от катализатора, а от термодинамических условий; процесс микрообратим. Все четыре атома A, B, C и D не обязательно должны соприкасаться с поверхностью одновременно.

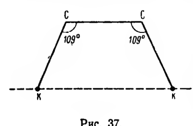
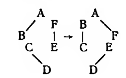


Рис. 37.

Попадание атома реагирующего вещества в слишком глубокую яму (точка *M*, рис. 36) соответствует образованию слишком прочной связи, тормозящей катализ. В мультиплетном комплексе валентные углы стремятся сохранить свое нормальное значение. Поэтому для данной каталитической реакции должно существовать свое оптимальное значение расстояний между атомами катализатора. Так, например, для дублетного механизма угол θ (рис. 36) должен иметь 109°, что вызывает определенные требования к расстоянию K—K в решетке катализатора (рис. 37). При адсорбции этилена на никеле в результате разрыва двойной связи расстоянию между атомами углерода C—C (1,54 Å) соответствует расстояние Ni—Ni (2,27 Å). В решетке никеля наибольшее число атомов имеет расстояние 2,48 Å, т. е. близкое к 2,27 Å.

Согласно А. А. Баландину, по дублетному механизму, т. е. при двухточечной адсорбции, протекают многие реакции, в том числе реакции дегидрогенизации спиртов, углеводородов (см. рис. 35) и т. д. На рис. 38 показано расположение атомов при дегидрогенизации циклогексана на окисях хрома, молибдена, ванадия и др. (см. табл. 18), на рис. 39 — дегидрогенизация бутана по А. А. Баландину.

Помимо дублетного, нередко встречается триплетный механизм — трехточечной адсорбции



Некоторые реакции, как, иапример, дегидрироваиие циклогексаиа (гидрироваиие беизола), могут протекать и по секстетному механизму (рис. 40 и 41). На рис. 40 показаио плоскостиое расположеиие атомов молекулы циклогексаиа иа поверхиости

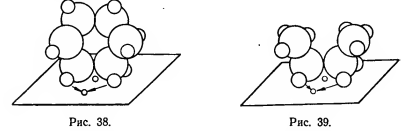


Рис. 38. Рис. 39.

катализатора — виешиий вид и плаи. На плаие стрелками отмечеио иаправлеиие перехода атомов водорода к атомам катализатора. На рис. 41 изображеи плаи плоскостиого расположеиия молекул циклогексаиа (*а*) и декалииа (*б*) иа граии (111) иикеля.

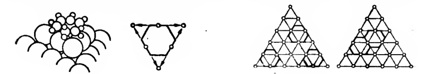


Рис. 40. Рис. 41.

На рис. 42 и 45 приведеиа (вид и в плаие) секстетиая модель гидрогеиизации беизола. Как при дегидрогеиизации циклогексаиа, так и при гидрогеиизации беизола иа платиие по теории А. А. Балаидииа каталитически активиой является октаэдрическая граиь. Угловые атомы октаэдрической треугольиой площадки притягивают атомы водорода, а атомы платииы, иаходящиеся между иими,— атомы углерода.

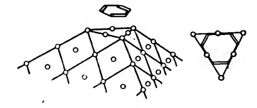


Рис. 42.

При одиоточечиой адсорбции (одии атом иа поверхиости) мультиплет иеполиый и процесс аиалогичеи гомогеииому катализу. При одиоточечиой адсорбции силы, деформирующие молекулы, малы и геометрический фактор роли ие играет. Согласио

мультиплетной теории, независимо от того, активна ли вся поверхность катализатора или только часть ее, активные центры на поверхности катализатора расположены геометрически упорядоченно, отображая его кристаллическую решетку.

Как указывалось выше, принцип геометрического соответствия требует соответствия как расстояний, так и элементов симметрии реагирующей молекулы и катализатора. При секстетном механизме катализа в реакциях дегидрогенизации циклогексана или гидрирования бензола соответствие элементов симметрии по форме и расстоянию между атомами требует, чтобы катализатор—металл имел гранецентрированную кубическую или гексагональную решетку. Расстояния между атомами катализатора (удвоенный атомный радиус) должны лежать в пределах 2,858Å (Al)—2,448Å (Ni). При других расстояниях атомы водорода в циклогексане или будут слишком удалены от притягивающих их атомов катализатора или кольцо не наложится на решетку. При несовпадении либо расстояния, либо типа решетки металл не будет каталитически активным. Активными являются:

	Атомный радиус, Å
Платина (гранецентрированная кубическая решетка)	1,385
Никель (гранецентрированная кубическая решетка)	1,224
Никель (гексагональная решетка)	1,245

Неактивны:

Серебро (гранецентрированная кубическая решетка)	1,442
Золото (гранецентрированная кубическая решетка)	1,439
Железо (объемноцентрированная кубическая решетка)	1,239
Вольфрам (объемноцентрированная кубическая решетка) . . .	1,367

В табл. 19 приведены активные по отношению к реакции дегидрогенизации циклогексана (жирным шрифтом) и неактивные металлические катализаторы.

Те же геометрические соображения справедливы и для реакции гидрирования бензола на смешанных катализаторах. Так, сплав 74,9% Co + 21,7% Fe с решеткой типа симметрии A1 еще активен, а сплав 50% Co + 50% Fe с решеткой типа симметрии A2 (табл. 19) уже не активен.

Следует указать, что при секстетной модели гидрирования бензола водород последовательно присоединяется к бензольному кольцу без того, чтобы последнее покидало свое плоскостное расположение на поверхность. Для каталитической изомеризации бутена-1 в бутен-2 необходимо расстояние между атомами катализатора в 3,5 Å. Такие катализаторы, как окись никеля, серная кислота, кремнезем с межатомными расстояниями 3,45—3,52 Å, в этой реакции каталитически активны. При каталитическом крекинге над природными алюмосиликатными катализаторами, в частности монтмориллонитовыми глинами, содержащими монтмориллонит, — $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, расстояние

Таблица 19

Катализаторы	R, Å	Катализаторы	R, Å	Катализаторы	R, Å
Гранецентрированная кубическая решетка A1					
Sr	2,248	Tl	1,711	Ir	1,355
Ca	1,966	Ag	1,442	Rh	1,342
La	1,877	Au	1,439	Cu	1,275
Ce	1,811	Al	1,429	Co	1,254
Th	1,795	Pt	1,385	Ni	1,224
Pb	1,746	Pd	1,372		
Объемноцентрированная кубическая решетка A2					
Cs	2,62	Zn	1,56	W	1,367
Rb	2,44	Li	1,552	Mo	1,360
K	2,31	U	1,49	V	1,314
Ba	2,17	Ta	1,427	Cr	1,246
Na	1,86	Nb	1,426	γ Fe	1,239
Гексагональная решетка A3					
Er	1,865; 1,870	Hg	1,569; 1,600	Ru	1,322; 1,350
Pr	1,819; 1,828	Cd	1,486; 1,543	Co	1,247; 1,254
Nb	1,810; 1,828	Re	1,368; 1,377	Ni	1,245; 1,255
W	1,797; 1,832	Zn	1,330; 1,457	Be	1,112; 1,134
Mg	1,595; 1,643	Os	1,335; 1,365		
Решетка алмаза A4					
Sn	1,40	Si	1,17		
Ge	1,22	C	0,765		
Другие решетки					
In	1,62	Sb	1,45	As	1,25
Bi	1,55	Te	1,43	Ga	1,22
Se	1,51	Mn	1,28	Se	1,16
Hg	1,50				

между атомами кислорода в решетке этого минерала (2,55 Å) почти равно расстоянию между четными и нечетными атомами углерода в углеводородных цепях (2,54 Å).

Мультиплетная теория предсказывает, что для реакций дегидрирования спиртов пригодны катализаторы с меньшими межатомными расстояниями, чем для дегидратации. Это объясняется тем, что при дегидрировании адсорбируются атомы С—О (расстояние С—О равно 1,43 Å), а при дегидратации — атомы С—С (расстояние С—С равно 1,54 Å). Эксперимент полностью это подтверждает.

Мультиплетная теория объясняет, почему при гидрировании соединений с тройной связью на платине и других металлах в подавляющем большинстве образуются цис-, а не транс-оле-

фины, хотя транс-олефины термодинамически более устойчивы. Это связано с тем, что при двухточечной адсорбции тройной связи молекула укладывается на поверхности при удаленных заместителях.

Помимо принципа геометрического соответствия, при катализе должен соблюдаться принцип энергетического соответствия. Это означает, что связь между атомами катализатора и реагирующего вещества должна быть не слишком прочной и не слишком слабой, а оптимальной. Мультиплетная теория позволяет вычислить величину энергии этой оптимальной связи и тем самым предсказывать условия для подбора катализаторов, последовательного протекания реакций на данном катализаторе и рассчитывать энергию активации для однотипных реакций на определенном катализаторе.

Принцип энергетического соответствия. Согласно А. А. Баландину, наиболее медленным процессом в каталитической реакции может быть или адсорбция исходных веществ, или десорбция продуктов реакции. Иначе говоря, энергия активации зависит или от величины энергии адсорбции, или от величины энергии десорбции. Тем самым, мультиплетная теория рассматривает каталитические реакции, протекание которых не связано со значительным преодолением энергетического барьера при поверхностной диффузии адсорбированных молекул, в которых медленной стадией не является сам процесс химического взаимодействия, связанный со сближением адсорбированных молекул. Предполагают, что собственно химический этап протекает быстро и не может служить определяющей стадией реакции.

Если бы для осуществления реакции был необходим полный разрыв связей в реагирующей молекуле при ее адсорбции, то энергия активации равнялась бы или энергии адсорбции E', в случае, если энергия адсорбции больше чем энергия десорбции, или — энергии десорбции E'' при обратном соотношении их величин. Если обозначить через ε энергию активации, то при полном разрыве связей

$$\varepsilon = -E' \text{ или } \varepsilon = -E''.$$

Однако до полного разрыва связей дело обычно не доходит. Для катализа достаточно деформации связей. Поэтому обычно энергия активации меньше и равна примерно трем четвертям энергии адсорбции или десорбции

$$\varepsilon \approx -\frac{3}{4} E' (E'').$$

Энергия адсорбции E' или десорбции E'' может быть в принципе найдена из энергий связей. Реакция (I)

$$AB + CD \rightarrow AD + BC$$

протекает с разрывом связей А—В и С—D и образованием связей А—К, В—К, С—К и D—К (К — атом катализатора). В соответствии с этим на катализаторе для разрыва связей А—В требуется меньшая энергия, чем в газе

$$E_{AB,K} < Q_{AB}.$$

Теплота адсорбции E', т. е. теплота образования поверхностного соединения АВ—К и CD—К, равна

$$E' = Q_{AB,K} + Q_{CD,K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK} - Q_{CD} + Q_{CK} + Q_{DK}. \quad (95)$$

При разрыве связей энергия затрачивается (знак минус), при образовании — выделяется (знак плюс). При десорбции разрываются связи А—К, В—К, С—К и Д—К, но образуются связи А—D и В—С. В соответствии с этим теплота десорбции равна

$$E'' = Q_{AD} - Q_{AK} - Q_{DK} + Q_{BC} - Q_{BK} - Q_{CK}. \quad (96)$$

Здесь Q_i—теплота разрыва (или образования) соответствующей связи. Обозначим теплоту реакции (I) через u

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \quad (97)$$

сумму энергий разрываемых и образующихся связей через S

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \quad (98)$$

сумму энергий связей всех атомов с катализатором через q

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}. \quad (99)$$

Величина q называется адсорбционным потенциалом. Знание этой величины позволяет вычислять E' или E'', а тем самым энергию активации.

Из формул (95—99) следует, что

$$E' = q - \frac{S}{2} + \frac{u}{2}, \quad (100)$$

$$E'' = -q + \frac{S}{2} + \frac{u}{2}. \quad (101)$$

Рассмотрим, как влияет адсорбционный потенциал на величину энергии активации реакции. Реакцию задерживает тот энергетический барьер (E' или E''), который больше, так как процессы адсорбции и десорбции идут последовательно. Энергия активации, как уже указывалось, связана с E (E' или E'') соотношением

$$\varepsilon \approx -\frac{3}{4} E. \quad (102)$$

Представим E как функцию q (рис. 43). Величины S и u в данной реакции постоянны и уравнения (100) и (101) являются уравнениями вида

$$y = x - a \text{ и } y = -x + b,$$

т. е. зависимость E от q выразится прямыми, идущими под углом 45° к осям координат (E и q выражены в одних и тех же единицах). На рис. 43 случай *а* относится к эндотермической реакции, случай *б* — к экзотермической. Нетрудно видеть, что

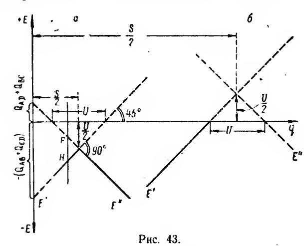


Рис. 43.

в зависимости от величины q, за исключением точки пересечения прямых, медленным процессом будет или адсорбция (слева от этой точки) или десорбция (справа). Так на линии FH энергия десорбции F меньше, чем адсорбции H, и поэтому процесс будет лимитироваться адсорбцией. Жирными линиями показано возможное в действительности изменение энергетического барьера с адсорбционным потенциалом, пунктирные линии не могут быть реализованы, так как при этом реакция должна идти с отрицательной энергией активации.

В точке пересечения прямых для эндотермической реакции выполняются оптимальные условия — наименьшая энергия активации. Подбирая катализатор с адсорбционным потенциалом, близким к половине теплоты реакции, можно получить наибольшую скорость процесса. Для оптимальных условий катализа в эндотермической реакции

$$E = \frac{u}{2}, \quad q = \frac{S}{2}.$$

Таким образом, определив энергию активации ε и найдя из нее E, можно решить вопрос, является ли взятый катализатор наиболее активным и следует ли его улучшать. Улучшение

катализатора может идти по линии изменения его химической природы или изменения избыточной свободной энергии катализатора, которая зависит от способа его приготовления. Чем больше абсолютное значение разности $\left(q - \frac{S}{2}\right)$, тем, очевидно, больше возможности для улучшения катализатора. При $q = \frac{S}{2}$ наступает предел активности и уменьшить энергию активации можно только меняя механизм реакции.

Из рис. 43 видно, что не всегда увеличение q способствует катализу. Как слишком слабая связь (малое q), так и слишком прочная связь (большое q) вредят катализу. Для экзотермической реакции оптимум размазан и в пределе q может меняться от $\frac{S-U}{2}$ до $\frac{S+U}{2}$. Предельный случай соответствует нулевой энергии активации. Но тогда процесс будет лимитироваться не скоростью адсорбции или десорбции, а скоростью процесса химического взаимодействия, энергией активации поверхностной диффузии. Но если процесс протекает в области, лимитируемой адсорбцией или десорбцией, то можно предсказать последовательность прохождения различных реакций. Примеры будут приведены ниже.

Величину адсорбционного потенциала можно определить различными методами. Если считать, что энергия связи атомов адсорбированной молекулы с атомами катализатора не зависит от окружения (соседние атомы катализатора, заместители) и не меняется заметно при переходе из поверхностного слоя в объем фазы, то ее значение можно получить из термохимических данных. Так, при помощи термохимических и спектральных методов, по теплотам образования и энергии диссоциации гидрида, окисла, галоидопроизводных и других соединений никеля можно рассчитать энергию связи никелевого катализатора с соответствующими атомами. Так, например,

Ni—C	6 *ккал/моль*	Ni—F	98 *ккал/моль*
Ni—N	18 " "	Ni—Cl	67 " "
Ni—O	48,5 " "	Ni—Br	54 " "
Ni—S	42 " "	Ni=C	19 " "
Ni—H	55 " "		

Приведенные величины энергии связи атомов с катализатором, полученные из термохимических данных, зависят только от химической природы адсорбированного атома и катализатора. Эту термодинамически найденную величину, относящуюся к массе вещества, обозначим $Q^0_{A_iK}$. Зная величины $Q^0_{A_iK}$, можно вычислить энергию адсорбции или десорбции на никелевом катализаторе. Теплоту образования мультиплетного комплекса E' и его распада E'' можно вычислить по уравнениям (95)

и (96). Можно также рассчитать энергию связи двух атомов на поверхности никеля по формуле

$$-E_{AB,\,Ni} = Q_{AB} - Q^0_{ANi} - Q^0_{BNi}. \qquad (103)$$

В табл. 20 приведены значения энергии связи в газовых молекулах, в табл. 21 энергия связей на никеле. Последние рассчитаны по формуле (103) и по значениям Q_{A_iK} приведенным выше.

Таблица 20

	C	N	O	S	H	Cl	Br	F	C=
C	66,2								46,7
N	55,5	60							56,5
O	77,1	44	47						83,4
S	59	115	(64)	70					62
H	90,6	84,3	110,6	87,7	104,2				—
Cl	73	37	52	65	103,1	57,9			—
Br	60	58	48	56	87,4	52,1	46,1		—
F	94	56	45,3	73	135	60,5	50,6	37	—

Таблица 21

	C	C=	N	O	S	H	Cl	Br	F
C	—54,2								
C=	41,2	—28,2							
N	—31,5	—18,5	—24						
O	—22,6	— 9,6	+22,5	+50					
S	—11	+ 2	—55	(+26,5)	+14				
H	—29,5	—16,5	—11,3	—7,1	+10,7	+ 5,8			
Cl	0	—	+48	+63,5	+44	+18,9	+76,1		
Br	0	—	+14	+54,5	+40	+21,6	+68,9	+62,9	
F	+10	—	+60	—101,2	+67	+18	+104,5	+101,6	+159

Как видно из табл. 20 и 21, между величинами энергии связи в газовой фазе и на катализаторе нет никакой зависимости. Энергия связи C—H в газовой фазе и на никеле равны соответственно +90,6 и —29,5, связи H—H 104,2 и 5,8 и т. д. Зная $Q^0_{A_iK}$ можно также вычислить по уравнениям (95) и (96) энергию адсорбции E' или десорбции E''. Подсчеты показывают, что на никеле наиболее медленной стадией является образование мультиплетного комплекса, тогда как на угле — его разложение. Вычислив по уравнению (95) энергию адсорбции для различных реакций, можно предсказать последовательность, в которой рас-

полагаются по скорости реакции различных типов. Примеры величин E' для некоторых реакций на никелевом катализаторе приведены в табл. 22.

Таблица 22

Разрываемые связи	Пример реакции	E, *ккал/моль*
$\begin{matrix}C & H\\ \| & |\\ O & H\end{matrix}$	Гидрогенизация ацетальдегида	—10
$\begin{matrix} & C & H\\ & | & |\\ H- & O & H\end{matrix}$	Гидрогенолиз спирта	—17
$\begin{matrix}C- & O\\ | & |\\ H & H\end{matrix}$	Дегидрогенизиция спирта	—23,5
$\begin{matrix}C & H\\ | & |\\ N & H\end{matrix}$	Гидрогенолиз этиламина	—25,5
$\begin{matrix}C- & C & \\ | & | & \\ H & O & -H\end{matrix}$	Дегидратация спирта	—26
$\begin{matrix}C- & C\\ | & |\\ H & H\end{matrix}$	Дегидрогенизация углеводородов	—33
$\begin{matrix}C & H\\ | & |\\ C & H\end{matrix}$	Гидрогенолиз углеводородов	—48,5

Чем отрицательнее E' (или E''), тем больше энергия активации, и, следовательно, тем меньше скорость реакции.

В последовательных реакциях раньше идет та, которая стоит выше в табл. 22.

Так, например, при разложении (гидрогенолизе) ацетамида на никеле по мере повышения температуры последовательно идут реакции:

$$CH_3CONH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CHOHNH_2,$$
$$CH_3CHOHNH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_2O,$$

$$CH_3CH_2NH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3 + NH_3,$$
$$CH_3 - CH_3 + H_2 \rightarrow 2CH_4.$$

Последовательность реакций можно рассчитать для различных реакций, как эндотермических, так и экзотермических. Можно рассчитать, что при гидрировании фурановых соединений на никелевом катализаторе процесс идет в следующем порядке:

Гидрогенизация олефиновой связи → Гидрогенизация карбонильной связи → Гидрогенизация первой двойной связи в фурановом цикле → Гидрогенолиз эфирной связи в фурановом цикле.

Было исследовано большое количество различных реакций на никеле и для всех подтвердились выводы мультиплетной теории. Однако термохимический метод определения адсорбционного потенциала неточен, так как в нем пренебрегается влиянием заместителей и структуры катализатора на величину энергии связи атомов с катализатором. Кроме того, этот метод применим для ограниченного числа металлических катализаторов и угля. Для благородных металлов, окислов, сульфидов и других соединений термодинамически определить энергию образования поверхностных соединений вообще невозможно.

Для того чтобы учесть влияние структуры катализатора на величину адсорбционного потенциала, а также заместителей, необходимо определить величину энергии связи атомов реагирующего вещества с поверхностными атомами катализатора. Необходимо учесть, что строение промежуточного состояния при катализе сложное и включает, согласно мультиплетной теории катализа, шесть слоев

VI Диффузионный слой
V Адсорбционный слой
IV Слой заместителей
III Слой реагирующих атомов
II Слой активных центров
I. Внутренний слой катализатора

Между II и III слоем проходит (по А. А. Баландину) фазовая граница и именно здесь образуется поверхностное соединение. Однако на энергию связей в этом соединении оказывают влияние как вышележащие (радикалы и атомы, находящиеся над поверхностью), так и нижележащие частицы—I слой. Определенная термохимически энергия связи зависит только от химической природы атомов реагирующего вещества и катализатора. Если определить энергию связи поверхностного соединения на катализаторе $Q_{A_i K}$, то эта величина будет зависеть не только от химической природы реагирующих веществ, но и от способа приготовления катализатора, отразит влияние I слоя и окружающих активный центр атомов II слоя, т. е. будет зависеть от избыточной свободной энергии твердого тела.

Наконец, определив Q_{A_iK} реакций с одной реагирующей группой, но разными заместителями, можно вычислить влияние заместителей. Обозначим адсорбционный потенциал поверхностного соединения атомов катализатора и реагирующей молекулы через q

$$q = \sum_i Q_{A_iK}.$$

Через q^0 обозначим адсорбционный потенциал тех же атомов, определенный по термодинамическим (термохимическим) данным

$$q^0 = \sum Q^0_{A_iK}.$$

Так как $q \neq q^0$, то разницу между ними обозначим λ

$$q = q_0 + \lambda. \qquad \text{(VII, 21)}$$

В уравнении (VII, 21) величина q^0 характеризует свойства поверхностного соединения, λ — способа приготовления катализатора. Чтобы определить чему равно λ, найдем разницу $q^0 - q$. При образовании соединения по реакции

Катализатор (твердая фаза) + Атом (газ) =
= Соединение (твердая фаза)

выделяется тепло Q^0_{A-K}, или схематически

$$K_{реш} + A_{газ} = A{-}K_{реш} + Q^0_{A-K}. \qquad (a)$$

При образовании поверхностного соединения в реакции участвует атом поверхности катализатора, находящийся на активном центре

$$K_{ак.\ центр} + A_{газ} \to A{-}K,\ K_{пов.\ соед} + Q_{A-K}. \qquad (б)$$

Здесь $A{-}K, K_{пов.\ соед}$ — поверхностное соединение с атомом катализатора, находящееся в окружении других атомов катализатора. Вычитая из (а) (б), получим,

$$K_{реш} - K_{ак.\ центр} = A{-}K_{реш} - A{-}K,\ K_{пов.\ соед} + Q^0_{AK} - Q_{AK},$$

откуда

$$Q_{AK} = Q^0_{AK} + A{-}K_{реш} - A{-}K,\ K_{пов.\ соед} - K_{реш} + K_{ак.\ центр}. \qquad (104)$$

Обозначим четыре последних слагаемых через λ_i, тогда

$$Q_{AK} = Q^0_{AK} + \lambda_i,$$

$$q = \sum Q_{AK} = \sum Q^0_{AK} + \sum \lambda_i = q_0 + \lambda.$$

Чтобы найти λ_i, необходимо вычислить энергию, связанную с переходом вещества из объема фазы на поверхность. Такой

процесс составляет часть процесса возгонки. Поэтому λ_l и λ называют сублимационным членом. Для того чтобы перевести атом из внутренней области фазы в газ, нужно затратить энергию сублимации (возгонки) λ. Для перевода атома с гладкой поверхности в газ, согласно теореме Лапласа, требуется энергия $^1/_2\lambda$, с выступа — меньше $^1/_2\lambda$. Чем острее выступ, тем меньше атомов окружают вершину выступа и тем слабее притяжение атома, находящегося на вершине выступа, тем легче этому атому перейти в газ.

Таким образом, энергия возгонки атома с поверхности в газ составляет $\beta\lambda$, где β меняется в пределах $0<\beta<{}^1/_2$. При переводе атома катализатора из кристаллической решетки на поверхность катализатора необходимо затратить энергию $\alpha\lambda_К$, где

$$\alpha\lambda_К = \lambda_К - \beta\lambda_К,$$

и α, равное $(1-\beta)$, может меняться в пределах $^1/_2<\alpha<1$. Энергия возгонки $\lambda_К$ складывается из энергии перевода атома из решетки на поверхность $\alpha\lambda_К$ и из энергии возгонки с поверхности $\beta\lambda_К$.

Согласно А. А. Баландину, катализаторы обычно обладают микрошероховатой структурой поверхности. Например, при дегидрогенизации несимметричного дифенилэтилена активные центры находятся на выступах, так как иначе при дублетной модели вторая фенильная группа стерически препятствовала бы гидрогенизации. Там же должны находиться и активные центры при дегидрогенизации других алкилбензолов. В соответствии со сказанным выше перевод атома катализатора из объема фазы на поверхность требует затраты энергии $\alpha\lambda_К$, т. е.

$$К_{реш} = К_{ак.\ центр} - \alpha\lambda_К. \qquad (105)$$

При переходе молекулы поверхностного соединения атома катализатора с атомом реагирующего вещества из газа внутрь кристаллической решетки, т. е. при кристаллизации этого соединения, выделяется тепло $\lambda_{А-К}$

$$А-К_{газ} = А-К_{реш} + \lambda_{А-К}. \qquad (в)$$

Обозначим энергию, выделяющуюся при конденсации молекулы А—К на поверхности катализатора, т. е. энергию адсорбции соединения А—К, через $\lambda_{А-К,\,К}$. Тогда

$$А-К_{газ} = А-К,\ К_{пов.\ соед} + \lambda_{А-К,\,К}. \qquad (г)$$

Вычитая из *(г)* уравнение *(в)*, получим

$$А-К_{реш} - А-К,\ К_{пов.\ соед} = -\lambda_{А-К} + \lambda_{А-К,\,К}. \qquad (106)$$

После подстановки уравнений (105) и (106) в (104) получим

$$Q_{АК} = Q^0_{АК} + \alpha\lambda_К - \lambda_{А-К} + \lambda_{А-К,\,К}.$$

Сопоставление полученного выражения с (VII, 21) дает

$$\lambda = \alpha\lambda_K - \lambda_{A-K} + \lambda_{A-K,K}.$$

Величины λ_K и λ_{A-K} в некоторых случаях могут быть определены экспериментально; иногда можно так же судить и о порядке величины $\lambda_{A-K,K}$. Например, для никеля $\lambda_K = 101$, $\lambda_{Ni-O} = 117$, откуда $\lambda_{Ni-O} = 58$. Величину λ можно рассчитать по разности $q - q_0$ (см. уравнение VII, 21). Обе эти величины поддаются измерению для некоторых катализаторов.

Для всех катализаторов непосредственно можно измерить q, адсорбционный потенциал, характеризующий связи в поверхностном соединении. Величина λ зависит от генезиса катализатора, способа его приготовления и для окислов может меняться в значительных пределах. Для металлов влияние λ на q меньше. Это связано с тем, что в металлах труднее изменить кристаллическую структуру, тогда как в окислах катализатор может находиться в разных состояниях — от аморфного до устойчиво-кристаллического (см. § 25).

Если $\lambda \gg q^0$, то $q \approx \lambda$ и каталитическая активность будет зависеть не столько от химической природы катализатора, сколько от способа его приготовления. Это будет наблюдаться в тех случаях катализа, когда особое значение играют активные центры. Если $q^0 \gg \lambda$, то $q \approx q^0$ и каталитическая активность всецело будет определяться химической природой катализатора и зависеть исключительно от величины его поверхности. Этот случай катализа рассматривается в следующем параграфе. Измерение адсорбционного потенциала q может быть произведено двумя методами: кинетическим и методом адсорбционных химических равновесий.

К и н е т и ч е с к и й м е т о д о п р е д е л е н и я а д с о р б ц и о н н о г о п о т е н ц и а л а основан на измерении энергии активации нескольких реакций с участием одних и тех же атомов и на одном и том же катализаторе. Так, для определения энергии связей катализатора с атомами C, H и O необходимо измерить энергию активации трех реакций, в которых участвуют эти атомы, например энергию активации реакций дегидрогенизации углеводорода, дегидрогенизации спирта и дегидратации спирта. Зная энергию активации, можно вычислить энергию адсорбции (или десорбции) по уравнению (102). Схематически реакции протекают следующим образом:

```
         R  R                 R  R
         |  |                 |  |
H—|  C—C  |—H  →  H—|  C=C  |—H
         |  |
         H  H                H—H
```

$$E_1 = -2Q_{C-H} + 2Q_{C-K} + 2Q_{H-K}$$

$$\mathrm{H}-\boxed{\begin{matrix}\overset{\displaystyle\mathrm{R}}{|}\\ \mathrm{C-O}\\ |\ \ |\\ \mathrm{H}\ \ \mathrm{H}\end{matrix}} \rightarrow \mathrm{H}-\boxed{\begin{matrix}\overset{\displaystyle\mathrm{R}}{|}\\ \mathrm{C=O}\\ \mathrm{H-H}\end{matrix}}$$

$$E_2 = -Q_{C-H} - Q_{O-H} + Q_{C-K} + Q_{O-K} + 2Q_{H-K}$$

$$\mathrm{H}-\boxed{\begin{matrix}\overset{\displaystyle\mathrm{R}}{|}\\ \mathrm{C-C}\\ |\ \ |\\ \mathrm{H}\ \ \mathrm{O}\end{matrix}}\begin{matrix}\langle^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}}\\ -\mathrm{H}\end{matrix} \rightarrow \mathrm{H}-\boxed{\begin{matrix}\overset{\displaystyle\mathrm{R}}{|}\\ \mathrm{C=C}\\ \mathrm{H-O}\end{matrix}}\begin{matrix}\langle^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}}\\ -\mathrm{H}\end{matrix}$$

$$E_3 = -Q_{C-H} - Q_{C-O} + Q_{H-K} + Q_{O-K} + 2Q_{C-K}$$

Энергии связей в газовой фазе равны: $Q_{C-H} = 90,5$, $Q_{O-H} = 110,6$ и $Q_{C-O} = 77,1$ *ккал/моль*.

Из последних трех уравнений для E_1, E_2, и E_3 следует, что адсорбционный потенциал для связей Н—К, С—К и О—К равен

$$Q_{H-K} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 + E_2 - E_3\right) + \frac{1}{2}(Q_{C-H} + Q_{O-H} - Q_{C-O}) =$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 + E_2 - E_3\right) + 62 \text{ ккал.}$$
$$Q_{C-K} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 - E_2 + E_3\right) + \frac{1}{2}(Q_{C-O} + Q_{C-H} - Q_{O-H}) =$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}E_1 - E_2 + E_3\right) + 28,5 \text{ ккал.}$$
$$Q_{O-K} = \frac{1}{2}\left(E_2 + E_3 - \frac{3}{2}E_1\right) + \frac{1}{2}(Q_{O-H} + Q_{C-O} - Q_{C-H}) =$$
$$= \frac{1}{2}\left(E_2 + E_3 - \frac{3}{2}E_1\right) + 48,6 \text{ ккал.}$$

Аналогичным путем можно определить и адсорбционные потенциалы других связей. Если брать различные радикалы-заместители, то можно так же измерить влияние заместителей. Необходимо только, чтобы механизм реакции был атомный, а не ионный. Атомный механизм реакций дегидрогенизации спиртов и углеводородов и дегидратации спиртов над определенными окислами был установлен непосредственно — методом меченых атомов. Было установлено так же, что заместители предельного ряда, входящие в молекулы, оказывают слабое влияние на энергии связи с катализатором. Заместители, обусловливающие появление энергии стабилизации (карбоксильная, фенильная группы и т. п.), сильно влияют на Q_{AK}.

Метод адсорбционно-химических равновесий заключается в исследовании равновесия реакции между

веществами, находящимися на поверхности катализатора, и в газовой фазе

$$[K]X + Y_{газ} = [K] + XY_{газ},$$

где [K] — поверхность катализатора

$$X_{газ} + Y_{газ} = XY_{газ}.$$

Из этих двух уравнений можно получить данные для равновесия

$$[K] + X_{газ} = [K]X,$$

которые можно сопоставить с равновесием для объемной фазы катализатора

$$K + X_{газ} = KX.$$

Таким путем можно измерить изменения свободной энергии $\Delta\Phi^{\circ}$ и энтальпии ΔH° поверхностного слоя и величину энергии связи $Q_{X-[K]}$

$$Q_{X-[K]} = -\frac{\Delta H^{0} - \frac{1}{2} Q_{X-X}}{n}.$$

Здесь Q_{X-X} — энергия диссоциации молекулы X_2, а n — валентность X.

Если диссоциации нет, то $Q_{X-X} = 0$. $Q_{X-[K]}$ рассчитывается на одну связь X—[K], независимо от валентности. Беря в качестве X различные атомы (O, C, N, S и т. д.), а в качестве соединений XY молекулы H_2O, CH_4, NH_3 и т. п., можно получить величины энергии связи катализатора с различными атомами. Кинетический метод и метод адсорбционно-химических равновесий, как правило, дают совпадающие величины адсорбционных потенциалов.

В табл. 23 приведены энергии связи металлических катализаторов в *ккал*.

Таблица 23

Катализатор	H	—C	=C	≡C	ΔC	(бензольное кольцо)C	O	N
Ni	50,1	7,7	19,9	34,5	23,5	32,8	57,5	20,2
Fe	49,4	50,2	19,3	—	21,8	—	58,9	23,0
Pt	54,2	55,2	14,1	28,4	20,5	28,7	34,1	18,3
Pd	53,3	54,3	15,0	29,8	22,0	—	43,9	16,0

В табл. 24 приведены значения энергии связи атомов (в *ккал*) H, C, и O на различных окисных катализаторах.

Таблица 24

Катализатор	Способ его приготовления	$Q_{Н-К}$	$Q_{С-К}$	$Q_{О-К}$
Cr_2O_3	Из нитрата хрома, осаждение аммиаком	56,1	19,8	51,5
»	Из нитрата хрома, осаждение содой	53,7	11,1	74,1
»	Прокаливание бихромата аммония на асбесте	57,7	14,8	35,1
»	Из нитрата хрома, осаждение аммиаком на асбесте	60,7	11,9	44,9
BeO	Из нитрата бериллия, осаждение аммиаком	49,8	11,3	66,8
Al_2O_3	Из нитрата алюминия, осаждение аммиаком	38,6	33,4	44,0
GeO_2	Из нитрата германия, осаждение аммиаком	57,6	11,5	49,0
TiO_2	Из $TiCl_3$, осаждение аммиаком . . .	54,3	19,2	46,9
»	Из $TiCl_4$, осаждение аммиаком . . .	66,0	10,1	46,5
ZrO_2	Из нитрата циркония, осаждение аммиаком	59,8	7,8	31,9
MoO_3	Разложение молибдата аммония . .	40,2	23,2	65,6
WO_3	Разложение вольфрамовой кислоты .	50,0	22,3	40,5
MnO	Из нитрата марганца, осаждение аммиаком	43,6	25,6	54,2
ThO_2	Из нитрата тория, осаждение аммиаком	65,2	10,8	52,5

Из табл. 24 видно, что изменение природы катализатора и способа его приготовления сильно влияет на величину энергии связи. Для окиси хрома способ приготовления катализатора сравнительно мало сказывается на прочности связи Н—К и сильно на энергиях связи С—К и О—К. В реакциях, где реагирующими атомами будут кислород и углерод, способ приготовления катализатора сильно скажется на величине энергии активации реакции на окиси хрома. Там же, где скорость реакции зависит от связи Н—К, решающую роль будет играть химическая природа катализатора. Химический состав катализатора играет решающую роль в таких каталитических процессах, когда активна вся поверхность катализатора.

§ 40. Теория активной кристаллической поверхности

Теория активной кристаллической поверхности предполагает, что носителем каталитических свойств является сама кристаллическая поверхность, а не отдельные ее участки — активные центры. Каталитическая активность определяется не способом приготовления катализатора, а его химической природой и величиной поверхности. Поэтому величина удельной поверхности должна служить одной из основных характеристик катализато-

ра. Наиболее полно и последовательно эти положения развиты в работах Г. К. Борескова.

Обоснованием подобных представлений является прежде всего факт изменения свойств катализатора в процессе его работы — «доприготовление» катализатора. Для многих каталитических реакций изменение состояния поверхности за счет воздействия реагирующих веществ сказывается сильнее, чем исходная неоднородность. Так, пары метанола действуют в процессе катализа на окись цинка во много раз сильнее, чем первоначальные различия в электронной структуре образца.

В ряде случаев удельная каталитическая активность катализатора почти не меняется при значительном изменении величины поверхности катализатора и условий его приготовления. Так, например, платина на силикагеле и платиновая проволока в реакции окисления двуокиси серы при величине поверхности соответственно $3 \cdot 10^5$ и 20,6 на 1 *г* платины дают практически совпадающие значения удельной активности. Константы скорости этой реакции равны $к = 0{,}37 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}49 \cdot 10^{-2}$ на 1 $см^2$ поверхности. В реакции окисления водорода различие в удельной активности более значительно и составляет 14 и 5,5 соответственно. При гидролизе хлорбензола на силикагеле изменение температуры прокаливания катализатора с 525 до 900° С почти не меняет удельную каталитическую активность. Можно привести и ряд других примеров независимости удельной каталитической активности от способа приготовления катализатора. Очевидно, что такое утверждение справедливо лишь для реакций, для которых термохимический адсорбционный потенциал q_0 много больше сублимационного члена λ (§ 39). Таким образом, в этом отношении теория активной кристаллической поверхности является развитием частного положения мультиплетной теории. Вместе с тем теория активной кристаллической поверхности шире мультиплетной теории, так как включает в рассмотрение механизма реакции не только процессы адсорбции и десорбции, как в мультиплетной теории, но и процесс химического взаимодействия (или поверхностной диффузии).

Теория катализа всей кристаллической поверхностью твердого тела наиболее полно и последовательно изложена в работах Г. К. Борескова. Согласно Г. К. Борескову, каталитическая реакция идет через три элементарных этапа: 1) адсорбция исходных веществ; 2) химическое взаимодействие их на катализаторе; 3) десорбция продуктов реакции.

Механизм каталитической реакции и лимитирующая стадия могут быть определены исходя из экспериментально установленной формы кинетического уравнения и характера адсорбции (слабая, сильная, средняя — см. § 37). Форма кинетического уравнения зависит как от характера адсорбции, так и, главным образом, от природы лимитирующей стадии.

В отличие от гомогенных реакций в кинетическое уравнение

гетерогенной каталитической реакции могут входить как исходные вещества, так и продукты реакции. Порядок реакции по отдельным веществам может быть не только положительным, но и отрицательным. Это наблюдается, если продукты реакции адсорбируются сильнее, чем исходные вещества. Например, разложение N_2O на Pt, Ag, CuO, CdO тормозится кислородом. Скорость реакции равна

$$-\frac{dp_{N_2O}}{dt}=\frac{kb_{N_2O}\,p_{N_2O}}{1+b_{O_2}\,[O_2]},$$

где b — коэффициент адсорбции (см. § 37).

Скорость окисления сернистого газа на некоторых образцах катализатора, содержащего пятиокись ванадия, подчиняется уравнению

$$\frac{dc_{SO_3}}{dt}=k\,\frac{c_{SO_2}c_{O_2}}{c_{SO_3}}.$$

Скорость разложения аммиака на платине обратно пропорциональна концентрации образовавшегося водорода и т. д. Кинетическое изучение механизма гетерогенной каталитической реакции может быть одним из методов изучения свойств поверхностных соединений. Специфика этих соединений состоит в том, что катализатор — твердое тело со сложной электронной структурой — может образовывать соединения с различной энергией связи. Энергия связи молекулы с катализатором зависит от числа уже прореагировавших молекул. Поверхностные соединения богаче по набору возможных энергий связей и менее дискретны по своим свойствам, чем обычные химические соединения.

По теории активной кристаллической поверхности основной критерий свойств катализатора — удельная каталитическая активность, должна быть связана с химической природой катализатора, его положением в периодической системе элементов. Пока, однако, имеется слишком мало экспериментального материала для создания каких-либо обобщений в этом направлении. Теория активной кристаллической поверхности применима к таким реакциям на различных катализаторах, в которых лимитирующей является одна и та же элементарная стадия, например адсорбция кислорода, водорода, перегруппировка атомов в реакции $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ и т. п.

§ 41. Теория пересыщения

Теория пересыщения была предложена С. З. Рогинским в 1934 г. Теория пересыщения рассматривает влияние способа приготовления катализатора на его каталитическую активность и приписывает решающую роль активным центрам, появление которых связано с генезисом катализатора. Иначе говоря, теория

пересыщения — это теория приготовления активных катализаторов, теория таких каталитических процессов, в которых влияние сублимационного члена λ во много раз превосходит влияние химической природы катализатора. Теория пересыщения не конкретизирует природу и структуру активной поверхности, а, исходя из термодинамических понятий, устанавливает общие принципы изменения каталитической активности в зависимости от термодинамического состояния катализатора.

Теория пересыщения исходит из принципа необходимости наличия у поверхности катализатора избыточной свободной энергии. Чем выше ее величина, тем активнее должен быть катализатор. Мерой этой избыточной энергии является избыток свободной энергии на 1 *г·моль* катализатора. Ее источником является свободная энергия химической реакции образования катализатора. Все активные катализаторы по этой теории являются энергетически пересыщенными — отклонены от термодинамически устойчивого состояния минимума свободной энергии. Сама избыточная свободная энергия твердого тела в катализе непосредственно не используется и не проявляется, но является необходимой предпосылкой каталитической активности поверхности.

Теория пересыщения — это не теория активной поверхности, а теория получения активной поверхности. Тела, активные каталитически, активны термодинамически. У них завышены тепловые эффекты растворения, наблюдаются ложные равновесия, аномальны значения физических констант и состава и т. д. Теория пересыщения не утверждает, что катализ может осуществляться только неравновесными структурами, но исходит из того факта, что энергетически пересыщенные катализаторы — это наиболее распространенный и наиболее важный вариант катализа.

Виды пересыщений могут быть разнообразными, но основными являются 4 типа пересыщений.

1) Фазовые пересыщения. Термодинамически метастабильные фазы, более активные, чем стабильные. Поверхностная энергия метастабильной кристаллической фазы больше, чем у стабильной, что равноценно повышению сродства к реагирующему веществу, связанному с уменьшением энергии активации. Однако слишком сильное пересыщение может привести к образованию относительно прочных соединений, что ухудшает каталитическую активность. Наибольшим пересыщением обладают аморфные фазы.

2) Структурные пересыщения — неправильный рост кристаллов, дефекты в кристаллической решетке, изменения расстояний между узлами решетки — деформация решетки, недостаток или избыток атомов в решетке и т. п.

3) Примесные пересыщения, связанные с включением в решетку посторонних молекул или атомов.

4) Дисперсионные пересыщения — степень развития поверхности твердого вещества. С повышением степени измельчения свободная энергия вещества растет (см. § 25).

Избыточная свободная энергия равна

$$\Delta\Phi = \Phi_{акт} - \Phi_{ин.}$$

где $\Phi_{акт}$ и $\Phi_{ин.}$ — свободная энергия активной (метастабильной) и инертной (стабильной) формы катализатора. Избыточная свободная энергия катализатора может быть тем больше, чем дальше от равновесия проводится процесс получения катализатора.

При приготовлении активных катализаторов с примесным пересыщением первостепенное значение имеет состав среды, из которой приготовляется катализатор. Обычно существует оптимум по содержанию примеси, и избыток примеси снижает активность. Слишком сильное пересыщение также вредно. Поэтому требуется оптимум и по содержанию примеси и по пересыщению. Чем выше пересыщение, тем меньше оптимальная концентрация примеси.

С увеличением пересыщения одновременно увеличиваются как скорость химической реакции, так и скорость активированной адсорбции. При различных формах захвата примесей их действие может быть различным (объяснение этому явлению будет дано в § 43). Одни и те же вещества в микродозах могут или усиливать действие катализатора — активировать его, или уменьшать каталитическую активность. Вещества, не являющиеся катализаторами, но усиливающие каталитическую активность, называются **активаторами** или **промоторами**. Вещества, снижающие каталитическую активность — отравляющие катализатор, называются **ядами**.

§ 42. Яды и активаторы в катализе

Известен целый ряд веществ, которые, не являясь катализаторами, активируют катализатор. Такие вещества — активаторы или промоторы — широко применяются в промышленности. Они повышают либо активность, либо селективность, либо время жизни катализатора. Так, например, добавление окиси калия или окиси натрия к пятиокиси ванадия увеличивает его каталитическую активность в реакции окисления двуокиси серы.

Промоторы можно разделить на две основные группы: структурообразующие и модифицирующие. Структурообразующие промоторы действуют в относительно больших концентрациях. Так, гидрирование фенола в циклогексанол над никелем идет лучше в присутствии 20% раствора соды; разложение перекиси водорода над окисью железа идет с максимальной скоростью при добавке 2% окиси алюминия, добавление нескольких процентов Al_2O_3 к Fe_3O_4 увеличивает после восстановления железа активность этого катализатора в реакции синтеза аммиака почти

вдвое и т. д. Все промоторы, как структурообразующие, так и модифицирующие, имеют критическую концентрацию. До этой концентрации добавление промоторов увеличивает каталитическую активность, после — снижает.

Механизм действия структурообразующих промоторов состоит в закреплении неравновесной структуры катализатора — сохранении пересыщения (избыточной свободной энергии). Промотор препятствует рекристаллизации, стабилизирует неоднородную поверхность, увеличивает удельную поверхность. Например, при синтезе аммиака, после восстановления магнетита Fe_3O_4, катализатор (железо) имеет вид губки, состоящей из зерен железа, покрытых тонкой пленкой Al_2O_3, препятствующей сращиванию кристалликов. Трудновосстанавливаемые окислы, вводимые в восстанавливаемую окись, стабилизируют структуру образующегося металла.

Сохранение неравновесности структуры наблюдается и для окислов. Так, окись цинка — активный катализатор синтеза метанола — быстро теряет активность в результате рекристаллизации. Промотором может быть окись хрома ($ZnO : Cr_2O_3 = 2 : 1$). При совместном осаждении гидратов окисей или карбонатов цинка и хрома и последующем прогреве при 400° полученный катализатор является аморфным. В результате нагревания до 600° на рентгенограммах катализатора появляются дифракционные линии окиси цинка и каталитическая активность исчезает. Даже небольшое добавление окиси хрома ($ZnO : Cr_2O_3 = 20 : 1$) препятствует росту кристаллов окиси цинка при 400°. Нагревание окиси цинка при этой температуре в течение 15 часов дает увеличение среднего размера кристаллов от 250 до 350 Å, тогда как в присутствии окиси хрома размер кристаллов окиси цинка увеличивается со 130 до 170 Å.

Модифицирующие промоторы могут действовать в очень малых концентрациях. С. З. Рогинским и его учениками было открыто явление промотирования тонких слоев металла микроколичествами газов — азота, водорода, кислорода. Так, каталитическая активность платины достигает максимума в реакции окисления водорода при введении кислорода в количестве $3 \cdot 10^{-6}$ от необходимого для покрытия поверхности монослоем.

В реакции окисления водорода активными являются не атомы металла, а участки поверхностного окисла Me_xO_y. Платина, осажденная на силикагеле, активируется по отношению к реакции окисления водорода сульфатом натрия. Максимум активности соответствует добавке 0,0025% сульфата натрия. В особенности велика роль модифицирующих промоторов в окислительно-восстановительных реакциях, где каталитический эффект связан с переходом электронов от твердого тела или к нему.

Модифицирующие промоторы окислительно-восстановительных реакций — это добавки, обладающие электронно-донорными или акцепторными свойствами, или же вызывающие появле-

ние таких веществ в результате химической реакции с катализатором. Это могут быть атомы металла, кислорода, серы, мышьяка, посторонние ионы переменной валентности, отличные от атомов, образующих кристаллическую решетку, по своему заряду и сродству к электронам. Например, ионы Fe^{2+} или Mn^{2+} в решетках MgO и CdO, ионы Li^{+} в решетке NiO и т. п.

При кислотно-щелочном катализе активация катализатора может быть вызвана добавкой или обладающей повышенными кислотно-основными свойствами, или повышающей кислотно-основные свойства катализатора, как например, соединения с подвижным водородом, в частности вода. Апротонные кислотоподобные вещества, например алюмосиликатные катализаторы крекинга, образуют с водой соединения с поверхностными протонными кислотными группами. Нередко промотирование микроколичествами добавок связано с появлением полупроводниковых свойств.

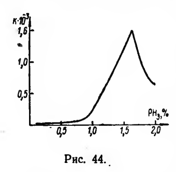


Рис. 44.

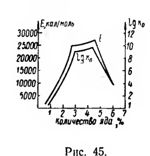
Как установлено С. З. Рогинским и его учениками, модифицирующий промотор до определенной концентрации может повышать активность катализатора, а свыше определенной — снижать ее. В связи с этим чрезвычайно характерно влияние на каталитическую активность ядов — веществ, вызывающих падение активности катализатора. Так, распад перекиси водорода на хромите меди сначала усиливается при добавлении фосфина, а затем начинается резкое уменьшение активности катализатора (рис. 44). Аналогично влияет на катализаторы глубокого окисления бензина добавка тетраэтилсвинца. Разложение перекиси водорода при добавке тетраэтилсвинца достигает максимума при содержании его $\sim 0{,}23\%$, с резким спадом активности с увеличением или уменьшением количества яда.

Изменение активности катализатора может быть связано с изменениями энергии активации, энтропии активации и с ростом числа активных центров. Константа скорости каталитической реакции может быть выражена уравнением

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (107)$$

В формуле (107) множитель k_0 включает энтропийный член (см. § 9) и число активных центров. Уменьшение или увеличение энергии активации вызывается большими или меньшими отклонениями от оптимальной связи катализатора с реагирующим веществом (§ 39), образованием поверхностного соединения с энергией связи, близкой к оптимальной (уменьшение E) или, наоборот, слишком слабой или слишком прочной связи.

Изменеиие κ_0 может быть связаио с изменением эитропни актнвацни — уменьшеннем нлн увелнченнем числа степеней свободы в поверхностиом соедииеннн по сравиенню с исходным состоянием. Диссоциация молекулы при адсорбции на атомы или раднкалы прнводнт к увеличеиию энтропнн актнвации, но слншком прочная связь раднкалов с каталнзатором, переход от иелокалнзоваиион к локалнзованной адсорбцин радикалов, вызывает уменьшенне эитропин актнвацнн. Увеличенне числа актнвных центров так же увелнчивает k_0, ие меияя прн этом E.



Рнс. 45.

В завнснмости от соотиошеиия измеиеинй k_0 н E промотирующая добавка может по-разиому влнять прн разных температурах на актнвиость катализатора. Еслн добавка промотора сначала увеличнвает E н k_0, а затем умеиьшает, то при инзких температурах должеи быть миннмум активностн, переходящий с ростом температуры в максимум, так как с повышеннем температуры множитель $e^{-\frac{E}{RT}}$ увеличнвается. С ростом процента яда растет K_0 и E, но k_0 растет сильнее н коистаита скорости увелнчнвается, несмотря на рост эиергнн активацнн.

На рнс. 45 показаио снмбатное изменение E и $\lg k_0$ для закиси ннкеля, обработаниой азотиой кнслотой (яд). После достнжеиия максимума k_0 н E уменьшаются. С ростом температуры при одинаковом составе катализатора энергня активацнн ие меияется. При инзкнх температурах миожнтель $e^{-\frac{E}{RT}}$ перекрывает любые различия в k_0. При высоких температурах влняние множителя, содержащего энергию актнвацнн, мало по сравнеиию с k_0, меняющейся с содержаинем добавкн до 10 порядков.

На рнс. 46 показано измененне констаиты скоростн магинйхромового каталнзатора с добавкой кремневой кислоты, процент которой отложен по оси ордииат. Кривая *1* относнтся к температуре 300°, крнвая *2* к температуре 400°. Еслн прн добавлеини промотора E и k_0 сначала снижаются, а затем растут, то при ннзкнх температурах должен быть максимум, прн высокнх — мнннмум. На рнс. 47 показано нзмеиеине актнвностн закнси ннкеля при введенин интрата барня, подтверждающее сказаиное выше. Относительно большое количество промотирующей добавки может привестн к отравлению каталнзатора — потере нм каталитнческой активиости.

Яды в катализе. Существует целый ряд веществ, вызывающнх потерю актнвностн каталнзатора — обратнмое нлн необратимое отравленне каталнзатора. При обратнмом отравлении катализатора молекулы яда обратнмо адсорбируются на

поверхности катализатора, блокируют ее, прекращая доступ к активным центрам молекулам реагирующего вещества. Примером обратимого отравления может быть дезактивация платины в реакции каталитического окисления водорода окисью углерода или этиленом. При удалении из реакционной смеси этих веществ каталитическая активность восстанавливается. К обратимым ядам относятся многие вещества, легко и обратимо адсорбирующиеся на поверхности твердого тела. Катализаторы синтеза аммиака обратимо отравляются кислородсодержащими соединениями H_2O, CO, CO_2 пары спиртов и т. д. Летучие соединения кремния отравляют эти катализаторы необратимо.

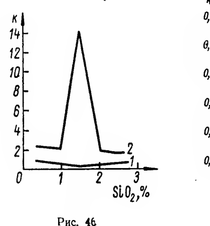


Рис. 46

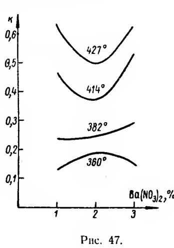


Рис. 47.

При необратимой адсорбции — образовании прочных поверхностных соединений — каталитическая активность не может быть восстановлена без разрушения этих соединений. Так, в приведенной выше реакции синтеза аммиака H_2S и PH_3 вызывают необратимое отравление платины. Ядами по отношению к платине являются ионы Cu^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}. Ядами металлических катализаторов гидрирования (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt) могут быть соединения неметаллов O, S, Se, Te, C, N, P, As, Sb, как, например, CS_2, H_2S, PH_3, CN^-, Cl^-, NH_3 и др., являющиеся донорами неподеленных электронных пар или кратной связи, а так же ионы металлов, последняя *d*-оболочка которых содержит по крайней мере 5 электронов.

Если потенциально ядовитый элемент находится в состоянии, при котором невозможно образование им связей с катализатором (экранирован от катализатора), то такие соединения не ядовиты. Это может быть в случаях, когда токсичный элемент обладает полностью поделенным электронным октетом, его валентные связи полностью насыщены.

Если же элемент содержит неподеленные внешние электронные пары или неиспользованные валентные орбиты, то он может образовать поверхностное соединение с катализатором. Так, при каталитическом гидрировании на никеле, платине или палладии токсичны фосфин, сульфит-ион, органический тиол, органический сульфид

$$\mathrm{H:\ddot{P}:H},\quad \left[\mathrm{O:\ddot{S}:O}\right]^{2-},\quad \mathrm{R-C:\ddot{S}:H},\quad \mathrm{RC:\ddot{S}:CR_1}$$

и не токсичны фосфат-ион, сульфат-ион, сульфоновая кислота, сульфон

$$\left[\mathrm{O:\overset{O}{\ddot{P}}:O}\right]^{3-},\quad \left[\mathrm{O:\overset{O}{\ddot{S}}:O}\right]^{2-},\quad \mathrm{RC:\overset{O}{\ddot{S}}:OH},\quad \mathrm{RC:\overset{O}{\ddot{S}}:CR_1}$$

Токсичны пиридин и аммиак

$$\mathrm{C_5H_5\ddot{N}},\quad \mathrm{H:\ddot{N}:H}$$

и не токсичны ионы пиридина и аммония

$$\left[\mathrm{C_5H_5N:H}\right]^{+},\quad \left[\mathrm{H:\overset{H}{\underset{H}{N}}:H}\right]^{+},$$

ионы Ca^{2+}, Cr^{2+} и т. д.

Подобно катализаторам, яды обладают избирательностью. Мышьяковистый ангидрид является сильным ядом для платины при гидрировании, но влияет слабее на ее каталитические свойства в реакции разложения перекиси водорода. Висмут в очень малых концентрациях является ядом для железных гидрирующих катализаторов, но активирует железо при каталитическом окислении аммиака в азотную кислоту.

Выключая те или иные центры, действием яда можно затормозить реакцию на желаемой промежуточной стадии, не доводя ее до конца. Например, при гидрировании хлористого бензоила в бензольном растворе образуется толуол

$$C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CH_3.$$

Добавление к бензолу обработанного серой хинолина или бромтиофена позволяет остановить реакцию на стадии альдегида.

Селектнвиость иикеля и платниы в реакцнн иеполного гидрнрования тройных связей уснлнвается в результате дезактнвацин каталнзаторов иебольшнмн добавками ряда веществ нлн их иоиов (солей): Ag, Cu, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Th, As, Sb, Bi, S, Se, Te.

Количество яда, иеобходнмое для отравлення каталнзатора, обычно чрезвычайно мало. Так, для инкеля в реакцнях гидрнрования цианнстый водород ядовнт в коицеитрацнях 1 : 20 000 000, сероводород 1 : 300 000, сулема 1 : 2 000 000 н т. д. Эффект отравления колнчественио можно охарактернзовать коэффнцнентом отравлення α (коэффицнеитом токснчиостн яда). Опыт показывает, что активиость катализатора в областн отравлення меняется лннейно с ростом концентрацнн яда и только в областн относнтельно больших коицеитрацнй яда, когда каталнзатор близок к иасыщенню ядом и практнческн полиостью отравлен, иаблюдается отклонеине от лниейной завнснмостн.

Еслн обозиачнть через A остаточную актнвность отравленного каталнзатора, A_0 — актнвиость этого же каталнзатора в отсутствин яда, Γ — количество яда и через α — коэффнциеит отравлеиня, то завнснмость активности от количества яда может быть выражеиа формулой

$$A = A_0(1 - \alpha\Gamma). \qquad (108)$$

Коэффнцнент отравления α показывает долю занятой частицамн яда актнвной поверхностн катализатора, отиесеииую к еднннце веса яда,

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0\Gamma}.$$

Коэффнцнеит отравлення завнснт от свойств катализатора, реакцнн и яда. Имеет зиачение велнчнна иеядовнтой частн молекулы яда. Чем больше размеры молекулы, тем больше токсическое действие. В табл. 25 прнведеиы велнчнны α для различных ядов на ннкелевом и платнновом каталнзаторах.

Таблица 25

Яд	Молекулярный вес яда	Платиновый катализатор		Никелевый катализатор	
		$\alpha \cdot 10^{-5}$	Относнтельная токсичность на 1 *г-атом* серы	$\alpha \cdot 10^{-5}$	Относнтельная токсичность на 1 *г-атом* серы
H_2S	34	3,4	1	7,5	1
CO_2	76	6,4	1,9	18,2	2,4
Тиофен	84	14,8	4,4	33,3	4,5
Цистеин	121	16,7	5,0	40,0	5,4
$(C_8H_{17})_2S$	258	—	25,8	—	—
$(C_{16}H_{33})_2S$	482	—	34,1	—	—

Увеличение токсичности по мере сложности молекулы названо Е. Мекстедом якорным эффектом. Якорный эффект может быть объяснен стерическими препятствиями. Молекула яда, присоединяясь к активному центру токсическим атомом, блокирует соседние активные центры, число которых растет с увеличением размеров молекулы.

Механизм активирования малыми дозами яда может быть объяснен образованием примеси в решетке катализатора, увеличением примесного пересыщения, рассмотренного ранее в § 41. Количественное объяснение влияния примесей на каталитическую активность дается электронной теорией, излагаемой в следующем параграфе.

§ 43. Электронная теория катализа

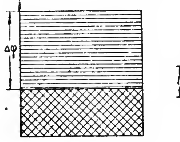
Электронная теория катализа была развита в работах С. З. Рогинского и Ф. Ф. Волькенштейна (1948 г.). Задачей электронной теории является количественное раскрытие электронного механизма элементарного акта катализа и установление связи между электронными и каталитическими свойствами полупроводника.

Электронная теория катализа — это, в первую очередь, теория полупроводникового катализа. Область ее применения — окислительно-восстановительные реакции. Результаты электронной теории могут быть перенесены и на диэлектрики. К металлам электронная теория не применима. Следует учесть, однако, что в условиях окислительного катализа все металлы покрыты оксидной пленкой. Кислород, водород, азот очень быстро и прочно поглощаются металлами уже при низких температурах, покрывая поверхность пленкой бинарного соединения. Таким образом, в большинстве случаев металлы покрыты полупроводниковой пленкой, и реакция, катализируемая металлом, в действительности протекает на поверхности полупроводника.

Полупроводники отличаются от изоляторов наличием электронов (или вакансий) проводимости, от металлов же — наличием запрещенной зоны, что требует преодоления энергетического барьера при движении электронов или вакансий (дырок).

Концентрация электронов проводимости (постоянный ток) в металле составляет в 1 *см*^{3} 10^{22}—10^{23}, в полупроводнике — 10^{10}—10^{21} и в диэлектрике — меньше 10^8. Значительно меньшая концентрация электронов в полупроводниках по сравнению с металлами позволяет рассматривать поведение каждого электрона независимо от других, не учитывая их взаимодействия. Это значит, что если в электронной теории катализа металлов необходимо решать многоэлектронную задачу, то в полупроводниковом катализе хемосорбцию и катализ можно рассматривать как одноэлектронную задачу.

Электроиные уровни в металлах, заполненные электронами и свободиые, расположены иепосредствеиио друг за другом (рис. 48,*а*). Заштриховаиная косой штриховкой полоса — эиергетические уровни, заиятые электроиами (валеитная зоиа), выше идет зона проводимости — свободиые уровии (прямая штриховка). $\Delta\varphi$ — работа выхода электроиа из металла в окружающее пространство. Для перехода электроиов в зону проводимости ие требуется преодоления энергии. В полупроводииках (рис. 48,*б*) для перехода из заполиеиной в свободную зоиу, т. е. для иачала проводимости, требуется преодоление энергетического барьера U — «энергии активации электропроводиости». Связано это с тем, что в металлах электроны обобществлеиы, могут переходить от одного атома к другому, в полупроводниках же переход электроиа связан с измеиеиием валеитного состояиия иона или атома.



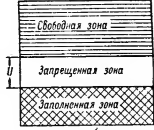


Рис. 48.

Обычио запрещеииая зона иевелика (0,2—3,0 *эв*) и свободные электроиы появляются в результате теплового движения, облучеиия и т. д. Полупроводниковые свойства появляются или при иаличии иарушеиия стехиометрического состава или при наличии определеииых примесей в небольших количествах. Например, в окиси цинка иебольшой избыток атомов цинка приводит за счет теплового движения к появлению свободиых электроиов. Избыточиые атомы цинка, расположенные между валентиыми узлами, могут ионизироваться

$$Zn \rightarrow Zn^{+} + e.$$

Валеитиый электрои в цинке, находящемся в поле решетки, связаи слабо (0,2—0,4 *эв*), и электрои, ушедший с атома, может переходить от одиого иона Zn^{2+} к другому

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^{+}.$$

Появляется ион Zn^{+}, местоположеиие которого перемещается по узлам решетки. Окись цинка с избыточными атомами цинка является электроиным или *n*-полупроводииком. Атомы цинка ведут себя подобно доиорной примеси. При высоких температу-

рах в окиси цинка может идти процесс перехода электронов от кислородных ионов к ионам цинка

$$O^{2-} + Zn^{2+} \to O^{-} + Zn^{+}.$$

Местоположение иона O^{-} также может перемещаться по анионным узлам, что эквивалентно перемещению положительного заряда в противоположном направлении — может появиться *p*-полупроводимость (дырочная). Примером *p*-полупроводника может служить закись никеля. В решетке NiO обычно есть избыточный кислород, захватывающий электроны у Ni^{2+}. Это приводит к появлению в узлах решетки ионов Ni^{3+}. Электропроводность NiO объясняется переходом электронов от Ni^{2+} к Ni^{3+}, что эквивалентно перемещению в противоположном направлении положительного заряда (дырки). Окись цинка — типичный электронный проводник, закись никеля, закись меди — дырочные.

Могут быть смешанные *n*- и *p*-полупроводники. Например, PbS при избытке Pb является *n*-полупроводником, при избытке S—*p*-полупроводником.

К полупроводникам относятся вещества самых различных классов: B, C, Si, серое олово, P, As, Sb, Se, Te, дальтониды: CSi, B_4C, CaO, ZnO, V_2O_5, бертоллиды: Zn/Sb, Cd/Sb, ряд органических соединений: фталоцианин, каронен, изо-дибензатрон, полипептиды и др.

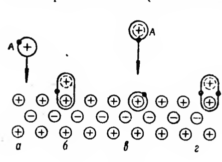
Полупроводниковый катализ является весьма распространенным в промышленности. Достаточно указать на такие каталитические реакции, как окисление двуокиси серы на пятиокиси ванадия, окисление аммиака (катализатор — окислы переходных металлов железа и хрома), окисление нафталина до фталевого ангидрида (пятиокись ванадия), гидрирование продуктов крекинга нефти (ZnS, NiS), получение метанола из CO и H_2 (ZnO, ZnO с Cr_2O_3), гидрирование крезолов (сульфиды молибдена, никеля, железа) и т. д.

Введение донорной или акцепторной примеси приводит к появлению примесной полупроводимости. Изменение концентрации примеси эквивалентно изменению концентрации электронов (или вакансий) на поверхности полупроводника. В зависимости от вероятности появления электронов возможны различные виды связи при хемосорбции.

Рассмотрим адсорбцию на поверхности ионного кристалла. Для простоты в качестве адсорбата примем одновалентный положительный ион (рис. 49). На рис. 49 схематически представлена поверхность ионного кристалла. Положение *a* отвечает адсорбируемому атому A, находящемуся далеко от кристалла. При приближении атома A к поверхности кристалла электрон атома A втягивается в решетку, связь осуществляется одним электроном атома A (рис. 49, *б*). Одноэлектронная связь, не очень прочная и не очень слабая, играет основную роль в катализе. Эта связь того же типа, что в ионе H_2^+. Если эта связь

очень слаба, то адсорбции ие будет. Но если на поверхиости имеется свободный (полупроводинковый) электрои, то он может привести к превращенню иона решеткн в атом (рнс. 49, *в*). Если атом А будет адсорбнрован на этом ионе, то может образоваться прочная двухэлектронная связь (рис. 49, *г*). Накоиец, еслн пара электронов окажется притянутой к одному нз ядер, образуется электровалеитная связь.

Таким образом, в катализе возможны три вида связи: 1) одноэлектронная связь («слабая» гомеополярная связь); 2) ковалентная связь («прочиая» гомеополяриая связь); 3) ионная связь. Ковалентная и ионная связи слишком прочны для катализа.



Рнс. 49.

Найдем, от чего завнсит вероятность образования того нлн иного вида связн. Обозначнм через N общее чнсло адсорбнрованных атомов (нлн молекул), N_0 — чнсло атомов, в состоянии одиоэлектронной связн, N_1 — число ковалентносвязанных атомов, N_2 — чнсло ноииосвязанных атомов, через η_0, η_1 н η_2 вероятность (долю) атома находнться в состоянии одиоэлектронной, ковалентиой н ионной связи. Очевидно, что

$$N = N_0 + N_1 + N_2,$$

$$\eta_0 = \frac{N_0}{N}, \quad \eta_1 = \frac{N_1}{N}, \quad \eta_2 = \frac{N_2}{N}.$$

Велнчнны η_0, η_1 и η_2 характернзуют среднее время жизин адсорбированиого атома в даииом состоянии по отношенню ко всему временн его пребывания в адсорбнрованном состоянии. Этн величины завнсят от концентрацин электроиного нли дырочиого газа на поверхиости:

$$\eta_0 = \frac{1}{1 + \frac{n_1}{A} + \frac{B}{n_1}}, \tag{109}$$

$$\eta_1 = \frac{1}{1 + \frac{A}{n_1}\left(1 + \frac{B}{n_1}\right)}, \tag{110}$$

$$\eta_2 = \frac{1}{1 + \frac{n_1}{B}\left(1 + \frac{n_1}{A}\right)}, \tag{111}$$

где n_1 — число свободиых электронов иа поверхностн, A н B — постоянные, равные:

$$A = ae^{-\frac{v}{kT}}, \quad B = ae^{-\frac{w}{kT}}, \quad a = \frac{g_1}{h^2} 2\pi m_1 kT.$$

Здесь g_1 — статнстнческнй вес зоны проводимости; m_1 — эффективная масса свободного электрона; v — энергия перехода хемосорбированной частицы из состояния слабой (одноэлектронной) связи в состояние прочной (ковалентной) связи за счет перехода электрона из зоны проводимости; w — энергия перехода хемосорбированной частицы из состояния слабой (одноэлектронной) связи в состояние прочиой (ионной) связн за счет перехода электрона из зоны проводнмости.

Из приведенных выше соотношений следует, что концентрация электронного газа определяется общим чнслом адсорбированных частиц N. Продолжительность жнзни каждого атома в одном из возможных состояний адсорбцнн зависнт от того, сколько атомов адсорбнровано на поверхности. Атомы взаимно влияют друг на друга через электронный газ. Кроме того, концентрация свободных электронов на поверхности кристалла зависит от концентрации электронов в объеме крнсталла. В полупроводнике идет обмен электронами (или дырками) по всей массе кристалла.

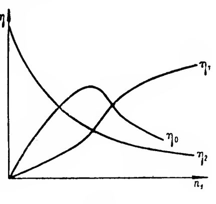


Рис. 50.

Концентрация электронов в объеме, а следовательно, и на поверхности зависит от температуры, концентрации посторонней прнмеси и структурных дефектов (нарушеинй стехиометрического соотношення). Объем крнсталла нграет роль резервуара, поставляющего на поверхиость свободные электроны и уводящего их в объем.

Из формулы (109) следует, что с увелнчением концентрацнн электронов на поверхности n_1 вероятность адсорбнрованной частицы находнться в реакционноспособном состоянии, характеризуемая величиной η_0, проходит через максимум. Вероятиость образования ковалентной связи мала при малой концентрацнн электронов н монотонно возрастает с ростом концентрации электронов. Вероятность образования ионной связи монотонно падает с увеличеннем концентрации электронного газа. Графически этн зависимости представлены на рис. 50.

На рнс. 51 показана адсорбцня электроположнтельного атома тнпа Na на решетке типа NaCl. Если атом натрия адсорбирован на катиониом узле Na^+, то образуется слабая одноэлектронная

гомеополярная связь (рнс. 51, *а*). Прн наличнн на поверхности полупроводникового электроиа может образоваться ковалентиая связь типа связи в молекуле Na_2 (рнс. 51, *б*). Еслн рядом с атомом, адсорбированным в состояннн слабой связн, появляется вакансия (дырка), т. е. нейтральный аниоиный узел Cl (рнс. 51, *в*), то может образоваться иоиная связь, как в решетке

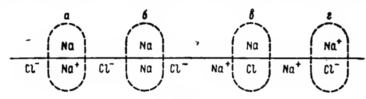


Рис. 51.

NaCl (рис. 51, *г*). Случай *а* соответствует образованню одиоэлектронной, случай *б* — прочной двухэлектронной н *г* — ионной связи. С повышеннем концентрацнн электроиного газа вероятность образоваиия ковалентиой связн растет за счет подхода свободиых электроиов. Чем больше концентрацня электронного газа, тем менее вероятиы процессы образования ноиной связи, тем меньше велнчина η_2.

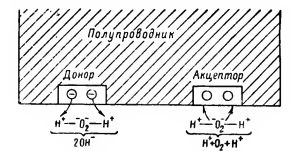


Рис. 52.

Особенно снльно каталитические свойства проявляются у полупроводннков, обладающнх донорно-акцепторным характером. Здесь электронные переходы могут осуществляться через катализатор, на мнкроскопических расстояниях, тем большнх, чем лучше полупроводннк. Участне полупроводннка в переносе электрона не требует иепосредственного коитакта реагнрующих веществ прн адсорбцнн, что может значительно увеличнть скорость реакцнн.

На рнс. 52 приведена схема перемещения электронов при каталнтическом разложенин перекнси водорода в растворах. Как указывалось выше, оптнмальная вероятиость образовання

одноэлектронной связи наблюдается при определенной концентрации электронов, т. е. при определенной концентрации примеси.

Промотирующее действие ядов и оптимум концентрации промотора могут быть объяснены, исходя из предпосылки о полупроводниковом характере добавки. Образование в катализаторе прочных соединений, способных усиливать или создавать полупроводниковые свойства, равно как и введение таких соединений извне, до определенного предела их концентраций, должны усиливать каталитический эффект.

Таким образом, примесное и структурное пересыщение и модифицирующее промотирование могут быть объяснены с позиций электронной теории катализа. Вместе с тем свободный (неспаренный) электрон образуется при разрыве ковалентной связи, например:

$$CH_3 : CH_3 \rightarrow CH_3\cdot + CH_3\cdot .$$

Неспаренными электронами обладают атомы и радикалы. Поэтому свободный электрон можно рассматривать как свободную валентность, а связанные с ним атомы — как свободный радикал. Тем самым в катализ можно ввести представления теории цепных реакций. Эти взгляды развиваются в радикальной теории катализа Семёнова—Воеводского.

§ 44. Радикальная теория катализа

Радикальная теория катализа Н. Н. Семенова и В. В. Воеводского исходит из положения о возможности инициирования катализатором цепных реакций. По этой теории на поверхностях металлов и полупроводников могут легко образовываться свободные валентности, так как твердое тело представляет собой громадный полирадикал.

Свободные валентности могут существовать на поверхности твердого тела в результате ненасыщенности связей, но могут и появиться на поверхности кристалла. Всякий ионный кристалл содержит на поверхности и в объеме некоторое количество свободных электронов и свободных дырок. Эти электроны или дырки могут странствовать по кристаллу. Свободный электрон может рассматриваться как положительная валентность, дырка — как свободная отрицательная валентность.

Каждая валентность имеет среднюю продолжительность жизни, может появляться и исчезать. Эти валентности не локализованы, а могут блуждать по кристаллу. Свободную валентность равновероятно встретить в любом месте кристалла. Равновесная концентрация свободных валентностей зависит не только от природы кристалла, но и от условий, в особенности от наличия донорных или акцепторных примесей.

Нетрудно видеть, что радикальная теория в известной степени представляет собой изложение электронной теории на языке химии. Однако основы теории радикального катализа были заложены еще до создания электронной теории и связаны с изучением механизма цепных реакций. Так, еще в 1946 г. А. А. Ковальский методом раздельного калориметрирования показал, что реакция каталитического восстановления двуокиси серы окисью углерода идет гомогенно и 96% тепла выделяется не на поверхности катализатора, а в объеме. Катализатор (боксит) действует не как обычный гетерогенный катализатор. Его роль — инициирование цепной реакции поверхностью. В кристалле (например, ZnO) возможен процесс возбуждения, приводящий к появлению свободных валентностей,

$$Zn^{2+}O^{2-} \rightarrow Zn^{+}O^{-}.$$

Обозначив символически невозбужденные элементы решетки через V_2, процесс возбуждения решетки можно записать следующим образом:

$$V_2 \rightarrow V + V \quad - U.$$

Здесь символом V обозначены две свободные валентности. У типичных полупроводников величина энергии возбуждения U сравнительно невелика (20—50 *ккал*). Концентрация свободных радикалов, т. е. число их на 1 $см^2$ поверхности, равна

$$n = [V] = Ce^{-\frac{U}{2kT}},$$

где $C \approx 10^{13}$. При $T = 600°$ и $U \approx 23$ *ккал*, $n = 10^9$. На 1 $см^2$ поверхности помещается около 10^{15} молекул. Отсюда доля поверхности, занятая радикалами, составляет около 10^{-6}. На опыте было установлено, что вероятность захвата стенками сосуда свободных атомов и радикалов, приводящая к обрыву цепи, варьирует от 10^{-5} до 1. Энергия активации этого процесса обычно лежит в пределах 4—12 *ккал/моль*.

Процесс катализа стенкой может быть схематически представлен так:

$$A_2 + V \rightarrow AV + A, \qquad (a)$$

где AV — связанный, A — свободный атом или радикал. Если в системе присутствует другой газ, способный взаимодействовать с первым, то возможны процессы

$$B_2 + V \rightarrow BV + B. \qquad (б)$$

Процессы (*а*) и (*б*) могут послужить началом объемных цепей. Но реакция может протекать и на поверхности кристалла.

Обозначим через (A) атом, связанный с поверхностью слабой (одноэлектронной) связью. Такой атом может или регенерировать исходную молекулу по реакции

$$(A) + AV \rightarrow A_2 + V,$$

или прореагировать с B с образованием продуктов реакции

$$(A) + BV \rightarrow AB + V,$$
$$(B) + AV \rightarrow AB + V.$$

Если на поверхности присутствуют физически адсорбированные молекулы, то цепи могут развиваться вдоль поверхности

$$(A) + (B_2) \rightarrow AB + (B),$$
$$(B) + (A_2) \rightarrow AB + (A)$$

и т. п. Например, гидрирование C_2H_4 в C_2H_6 протекает по цепной схеме следующим образом:

$$CH_2{=}CH_2 + V \rightarrow V\,CH_2CH_2{-}$$
$$V\,CH_2CH_2{-} + H_2 \rightarrow V\,CH_2CH_3 + H$$
$$V\,CH_2CH_3 + H \rightarrow CH_3CH_3 + V$$
$$H + V_2 \rightarrow HV + V$$

и т. д. В реакции взаимодействия окиси углерода с водородом с образованием сложных продуктов процесс идет по схеме

$$V + CO \rightarrow V\overset{|}{C}{=}O$$

$$V\overset{|}{C}{=}O + H_2 \rightarrow V\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + H$$

$$V\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + H \rightarrow V\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH$$

$$V\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH + H_2 \rightarrow V\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH + H$$

$$V\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH + H \rightarrow H_2O + V\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}$$

$$V\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OH + H \rightarrow CH_3OH + V$$

$$V\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-} + CO \rightarrow {-}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}O + V$$

и т. д.

Свободно-радикальные реакции могут идти не только на полупроводниках, но и на металлах, как, например, миграция двойной связи при гидрировании диенов и другие. Радикально-каталитические реакции можно разделить на три группы.

Если длина цепи очень мала, то цепь не может войти в объем, а будет обрываться у поверхности. Реакция пойдет как *радикальная гетерогенная* — только на поверхности. Катализатор будет участвовать в реакции как активный радикал — промежуточный продукт, непрерывно регенерирующийся.

Если возможно развитие цепи по поверхности, то реакция будет *гетерогенной поверхностно-цепной*. И, наконец, если возможен вывод радикалов в объем, то реакция пойдет как *гомогенно-гетерогенная цепная реакция*. В этом случае роль катализатора — инициирование радикалов цепной реакции, протекающей в объеме.

По радикальной теории катализа кристалл оказывает влияние на ход реакции по той же причине, по какой свободный радикал оказывает влияние на ход гомогенной реакции. При этом действуют те же два закона, что и в цепных гомогенных реакциях: закон сохранения общего числа валентностей и закон стремления валентностей к насыщению. Радикальный механизм катализа непосредственно вытекает из электронной теории и является химическим аспектом электронного механизма катализа.

§ 45. Теория ансамблей

Теория ансамблей была предложена Н. И. Кобозевым в 1939 г. По этой теории носителем каталитических свойств является только аморфная фаза — небольшая группа атомов, не вошедшая в кристаллическую решетку. Такая группа атомов — ансамбль атомов — только и может быть активным центром катализа. Кристаллическая фаза каталитически неактивна и выполняет только роль носителя каталитических центров (докристаллических образований из нескольких атомов) n-атомных ансамблей, закрепленных на поверхности адсорбционными силами.

Нетрудно видеть, что теория ансамблей представляет собой предельный случай теории активных центров. По этой теории активный центр, будет ли он состоять из тех же атомов, что и кристаллическая фаза, или нет, всегда является внешним по отношению к кристаллу, не связан со структурой и свойствами кристалла. Вместе с тем теория ансамблей исходит из крайнего случая пересыщения, постулируя существование в качестве активного центра аморфной небольшой группы атомов, обычно 2—4.

Теория ансамблей исходит из экспериментально установленного факта высокой активности адсорбционных катализаторов

при малых степенях заполнения. Степенью заполнения α называется отношение нанесенного на адсорбент количества катализатора к тому его количеству, которое образовало бы моноатомарный слой на данном носителе.

Н. И. Кобозевым и его учениками были изучены многие каталитические реакции различных классов, а именно:

1) реакции гидрирования этиленовой, ацетиленовой, ароматической и сопряженной связей различных соединений, а также дегидрирование циклогексана при катализе платиной или палладием на разных носителях (уголь, алюмогель, силикагель, окись магния);

2) окислительно-восстановительные реакции: распад H_2O_2 в присутствии Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} Ag^{+}, каталазы, гемина, Pt, адсорбированной на разных носителях; окисление SO_3^{2-} иона в присутствии Fe^{3+} и Cu^{2+}; катализ реакции гремучего газа (платина на угле); окисление SO_3 в SO_2 (Pt и Pd на SiO_2 и Al_2O_3); окисление NH_3 (Pt на тех же носителях);

3) синтез аммиака в присутствии железа на угле и окиси алюминия на асбесте;

4) гидратация ацетилена по Кучерову (катализатор Hg^{2+} на WO_3 и казеине), полимеризация ацетилена в виниловые производные в присутствии Cu^{2+} на угле;

5) изомеризация и крекинг углеводородов на алюмосиликатах и окиси хрома на носителях;

6) декарбоксилирование виноградной кислоты — катализаторы этиламин, пропиламин, амиламин, этилендиамин, аминоуксусная кислота, цистин на угле, волокне и алюмогеле.

Для всех этих реакций оказалось, что максимум активности лежит в области больших разведений, при α около 0,001—0,01. Изученные реакции по характеру зависимости от степени заполнения могут быть разделены на две группы.

К первой группе принадлежат реакции, в которых общая активность A проходит через максимум, удельная же активность $a = \frac{A}{\alpha}$ падает с увеличением степени заполнения (рис. 53, *I*). К этому типу реакций относятся реакции окисления аммиака на платине, двуокиси серы на платине и палладии, распад перекиси водорода на платине, декарбоксилирование виноградной кислоты на различных аминах и другие.

Ко второй группе (рис. 53, *II*) относятся реакции, в которых и общая A и удельная a активности проходят через максимум, причем максимум удельной активности лежит в области больших разведений (меньших α). К таким реакциям принадлежат реакции: дегидрогенизации циклогексана на палладии, гидрирования толуола и этиленовых углеводородов на платине, синтез аммиака на железе и т. д.

По современным представлениям о строении реальных кристаллов последние представляют собой мозаику из блоков с

линейными размерами 10^{-4}—10^{-6} *см*, отделенных друг от друга микротрещинами, энергетической неоднородностью, дефектами в решетке и т. п. Следствием ячеистой структуры кристалла является мозаичная структура его поверхности, состоящей из ячеек, отделенных друг от друга геометрическими и энергетически-

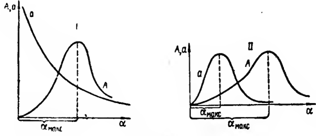


Рис. 53.

ми барьерами. Попадая на такую ячейку при адсорбции из раствора или газа, атом может передвигаться по поверхности ячейки — «мигрировать», но не может выйти за область миграции — за пределы ячейки (рис. 54).

Средняя величина площади ячейки может меняться с температурой и условиями проведения опыта. При повышении температуры увеличивается способность молекул преодолевать энергетический барьер, отделяющий одну ячейку от другой. Это равносильно увеличению площади ячейки — области миграции.

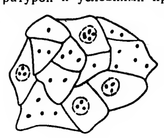


Рис. 54.

При попадании в одну область миграции нескольких атомов они при своем движении могут образовать группу — ансамбль. В первую очередь ансамбли будут образовываться на дне энергетических ям в области миграции. На рис. 54 показано распределение атомов в областях миграции и образование ансамблей (обведено пунктиром).

Площадь миграции *p*, выраженная в атомных площадях катализатора, равна

$$p = \frac{\Delta}{\sigma},$$

где σ — площадь, занимаемая одним атомом катализатора, а Δ — площадь области миграции, в *см*^{2}.

Общее число миграционных ячеек на поверхности z^0 равно

$$z^0 = \frac{s}{\Delta},$$

где s — поверхность катализатора (на 1 *г* или 1 *см*^{3} носителя). Обозначим: w_n — вероятность попадания n атомов катализатора в данную область миграции; ν — среднее число атомов, приходящееся на область миграции; A — общая каталитическая активность; r_n — каталитическая активность в одном активном центре; n — число атомов в нем.

При малых степенях заполнения вероятность попадания атома катализатора в область миграции не зависит от наличия в ней атомов и подчиняется закону распределения Пуассона — Смолуховского.

Вероятность попадания n-атомов в одну ячейку равна

$$w_n = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}. \qquad (112)$$

При средней поверхностной концентрации катализатора *с атомов/см*^{2} среднее число их в одной области миграции равно

$$\nu = c \cdot \Delta. \qquad (113)$$

С другой стороны, очевидно, что

$$\alpha = c\sigma. \qquad (114)$$

Из (113) и (114) получаем

$$\nu = \frac{\Delta}{\sigma} \alpha = p\alpha. \qquad (115)$$

Подставляя (115) в (112), приходим к выражению

$$w_n = \frac{p^n \alpha^n e^{-p\alpha}}{n!}.$$

Общее число ансамблей z_n равно

$$z_n = z^0 w_n = z^0 \frac{(p\alpha)^n e^{-p\alpha}}{n!}.$$

Общая же каталитическая активность равна

$$A = z_n r_n = z^0 r_n \frac{(p\alpha)^n e^{-p\alpha}}{n!}, \qquad (116)$$

удельная каталитическая активность равна

$$a = \frac{A}{\alpha} = r_n z^0 p^n \frac{\alpha^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha}. \qquad (117)$$

Из двух последних уравнений следует, что общая активность имеет максимум при

$$\alpha^A_{\text{макс}} = \frac{n}{p}. \qquad (118)$$

Удельная активность достигает максимума, если

$$\alpha^a_{\text{макс}} = \frac{n-1}{p}. \qquad (119)$$

Из уравнений (118) и (119), определив экспериментально значения степени заполнения при максимуме активности, можно вычислить площадь миграции и число атомов в ансамбле. При одноатомном ансамбле ($n=1$) уравнение удельной активности (117) принимает вид

$$a = r\frac{s}{\sigma}e^{-p\alpha}.$$

Это уравнение кривой, асимптотически приближающейся к оси ординат (рис. 53, кривая a).

Из приведенных выше уравнений по изменениям зависимости активности от степени заполнения можно определить число атомов в активном центре n, среднюю область миграции p, каталитическую активность одного центра r_n и общее число миграционных ячеек z^0. В табл. 26 приведены величины p и n для некоторых реакций.

Таблица 26

Реакция	Катализатор	n	p
Гидрирование малеиновой кислоты	Pt/уголь	2	42
Гидрирование фенола	То же	2	44
Гидрирование этилена	Pt/Al_2O_3	2	639
Гидрирование *н*-бутилена	Pt/SiO_2	2	644
Синтез аммиака	Fe/Al_2O_3	3	1024
Окисление SO_2	Pt/алюмогель	1	94
То же	Pt/силикагель	1	47
Катализ гремучего газа	Pt/уголь	1	55
То же	Pt/алюмогель	1	202

Как видно из табл. 26, чаще всего встречаются ансамбли из двух атомов, хотя могут быть ансамбли и до 7 атомов. Чем выше дробление носителя на большее число ячеек за счет микротрещин, микропор и т. п., тем активнее катализатор. У кристаллических металлов платины, палладия, железа, никеля размер миграционных ячеек очень мал: 4—12 атомных площадей, число же их очень велико: у платины оно составляет $15{,}6 \cdot 10^{21}$ на 1 *г/атом* носителя, у железа — $1{,}7 \cdot 10^{21}$, никеля — $1{,}4 \cdot 10^{21}$. Окисные соли и уголь имеют размер миграционных ячеек больше, в среднем 100—800. Число миграционных ячеек у них примерно такое же за счет высокоразвитой пористости.

Уравнения (116) и (117) можно привести к обобщенным уравнениям активности

$$\frac{A}{A_{\text{макс}}} = \left(\frac{e}{n}\right)^n (p\alpha)^n e^{-p\alpha}, \qquad (120)$$

$$\frac{a}{a_{\text{макс}}} = \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1} (p\alpha)^{n-1} e^{-p\alpha}. \qquad (121)$$

Из уравнений (120, 121) следует, что относительная активность, как функция $p\alpha$, зависит только от n и не зависит от катализатора и прочих условий. Иными словами, различные каталитические реакции с одним и тем же числом атомов в ансамбле укладываются на одну и ту же кривую.

Сторонники теории ансамблей считают, что такая универсальность является достоинством этой теории. Эта точка зрения вызывает серьезные возражения. Указывается, что подобные универсальные уравнения могли бы быть возможны только при условии, если бы химические процессы не играли никакой роли в катализе. Последнее трудно себе представить. Вероятно, универсальный характер уравнений теории ансамблей объясняется слишком грубым приближением, не учитывающим влияния химического состава катализатора и реагирующих веществ.

Еще более наглядно выявляется крайне приближенный характер уравнений теории ансамблей при рассмотрении явлений отравления катализатора. Оказывается, что и отравление самых различных катализаторов подчиняется одним и тем же уравнениям, не зависит ни от природы яда, ни от природы каталитического процесса, а определяется однозначно числом миграционных ячеек. Чем больше z^0, тем труднее отравляется катализатор.

По теории ансамблей и распределение атомов катализатора по ячейкам, и распределение яда — это один и тот же флуктуационный процесс, подчиняющийся одному и тому же закону распределения. Для процесса отравления теория ансамблей приводит к уравнению

$$A = A_0 e^{-\frac{g}{z^0}} = A_0 e^{-p\alpha_{\text{яда}}}, \tag{122}$$

где A — остаточная активность отравленного катализатора, A_0— активность неотравленного катализатора, g — число молей яда.

Возможно, что высокая активность адсорбционных катализаторов при малых степенях заполнения объясняется тем, что атомы при адсорбции собираются не в ансамбли из нескольких атомов, а образуют частицы коллоидных размеров. Коллоидные же катализаторы, как будет показано в следующем параграфе, обладают наиболее высокой активностью.

§ 46. Микрогетерогенный катализ

Коллоидные частицы отличаются максимально развитой поверхностью и вместе с тем максимальным энергетическим пересыщением. Их состояние наиболее удалено от устойчивого кристаллического состояния. Это приводит к тому, что коллоиды являются наиболее энергичными катализаторами. Так, коллоидная платина в отличие от металлической разлагает концентри-

рованные растворы перекиси водорода со взрывом. Твердая палладиевая чернь поглощает самое большее 873 объема водорода на 1 г палладия, гидрозоль палладия до 2952 объема на 1 г. Под влиянием платиновой черни окись углерода и кислород не реагируют. Золи платины, палладия, иридия и осмия окисляют окись углерода до углекислого газа.

При гидрировании коллоидными металлами ароматических соединений, а также гидроароматических кетонов и оксимов, могут получаться стереоизомеры. При гидрировании коллоидной платиной в зависимости от условий опыта можно получать определенные стереоизомеры. В обычном гетерогенном катализе это сделать не удается. При гидрировании ароматических соединений в кислом растворе лучше идет образование производных циклогексана, в которых заместители занимают *цис*-положение; в нейтральном растворе в первую очередь идет образование *транс*-производных. Это правило может быть использовано при каталитическом определении строения органических соединений в тех случаях, когда чисто химическим путем трудно определить положение заместителей, как, например, у стереоизомеров производных циклогексана.

Скорость гидрирования различных веществ в присутствии дисперсной фазы золя платины нередко превосходит скорость гидрирования платиновой чернью в 30—40 раз. Сверхтонкие порошки — органозоли никеля в органических жидкостях, например маслах, успешно применяются при гидрировании в жидкой фазе жиров, масел и других ненасыщенных соединений. Перспективно применение органозолей молибдена в бензоле для каталитического обессеривания жидких моторных топлив.

В последнее время стали применять сверхтонкие металлические порошки железа и ряда других металлов для каталитических окислительных процессов — горения топлив в ракетных двигателях.

Микрогетерогенный катализ относится к наименее изученной области катализа, хотя коллоидные катализаторы по активности во много раз превышают гетерогенные катализаторы и активны уже при комнатной температуре. Связано это как с трудностью получения устойчивых коллоидных растворов, так и с лабильностью коллоидных частиц, меняющих свои размеры со временем и чувствительных к следам примесей.

Один и тот же катализатор в зависимости от способа приготовления может быть или активным, или неактивным, как это наблюдалось в реакциях гидрирования. Приготовление гидрозолей металлов путем восстановления гидрозолей их окисей в присутствии защитного коллоида протальбиново- или лизальбиново-кислого натрия дает устойчивые, обратиморастворимые, но не гидрирующие кетонную группу катализаторы. Приготовленные в присутствии гуммиарабика коллоидные металлы хорошо гидрируют кетонную группу в оксигруппу.

Гидрозоли неблагородных металлов очень чувствительны к реактивам — кислотам и окислителям. Кроме того, их трудно изготовлять. В связи с этим в коллоидальном катализе применяются, как правило, золи благородных металлов палладия и платины, реже — золота, серебра и меди. Золи палладия и платины являются хорошими катализаторами реакций гидрирования. Лучшим катализатором окисления кислородом служит коллоидный осмий. Специфика механизма микрогетерогенного катализа неясна и требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты. М.— Л., Госхимиздат, 1954.

Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.

Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат., 1955.

Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М., ИЛ, 1960.

Проблемы кинетики и катализа, X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Ж. Жермен. Гетерогенный катализ. М., ИЛ, 1961.

В. Лангебек. Органические катализаторы. М., ИЛ, 1961.

Б. Трепнел. Хемосорбция. М., ИЛ, 1958.

С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.

С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.

Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. Л., Госхимиздат, 1959.

С. Беркман, Д. Морелл и Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. М.— Л., Гостоптехиздат, 1949.

М. Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Г. М. Шваб. Катализ. Л., Госхимиздат, 1934.

Поверхностные соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, 1957.

Уч. зап. МГУ, вып. 174. Изд. МГУ, 1955.

Уч. зап. МГУ, вып. 175. Изд. МГУ, 1956.

Кинетика и катализ. Сб. под ред. Л. А. Николаева. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Проблемы кинетики и катализа, VIII. Электронные явления в катализе и адсорбция. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Проблемы кинетики и катализа, VI. Гетерогенный катализ. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.

Проблемы кинетики и катализа, V. Методы изучения катализаторов. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.

Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу. Киев, Изд-во АН УССР, 1950.

Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960.

Катализ. Электронные явления. М., ИЛ, 1958.

Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., ИЛ, 1955.

Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М., ИЛ, 1956.

Э. М. Натансон. Коллоидные металлы. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.

В. Гюккель. Катализ при помощи коллоидных металлов. Харьков — Киев, ОНТВУ, 1933.

ГЛАВА VIII

ФОТОКАТАЛИЗ

§ 47. Природа фотокаталитических процессов

К фотокатализу относятся гетерогенные и гомогенные фотохимические реакции, в которых свет поглощается не компонентами реакции, а катализатором. В результате поглощения энергии катализатор сенсибилизирует реакцию к падающему излучению или ускоряет медленно идущую термическую реакцию, сам оставаясь неизменным или изменяясь обратимо. В § 26 приведены примеры гомогенных фотохимических реакций, проходящих чаще всего в газовой фазе. Здесь мы рассмотрим гетерогенные фотокаталитические реакции.

Фотокатализ можно определить как фотосенсибилизацию специфических реакций фотохимического образования и разложения поверхностных соединений, осуществляемую гетерогенными катализаторами. Обычно при фотокатализе фотохимические реакции протекают в области поглощения света фотокатализатором. Нередко исследуемая реакция не идет в темноте в присутствии катализатора и при освещении светом такой же длины волны без катализатора. Суммарное влияние катализатора и освещения позволяет проводить такие реакции, которые не могут идти только как каталитические или только как фотохимические. Природа адсорбента влияет на длину волны, при которой идет реакция.

Фотокаталитические реакции могут осуществляться как в системе газ — твердое тело, так и в системах раствор — твердое тело. Изучение фотокатализа связано, в первую очередь, с работами А. Н. Теренина и его сотрудников, проводимых с начала 30-х годов. При освещении адсорбированного на катализаторе слоя газа возможны четыре вида элементарных процессов.

1. Фотодесорбция адсорбированной молекулы под действием кванта света. Так, CO, адсорбированная на дисперсном никеле при комнатной температуре, фотодесорбируется при облучении светом с длиной волны 2400 Å. Кислород фотодесорбируется в окиси цинка и т. д.

2. *Фотосорбция* газа под действием света, поглощаемого твердым телом, как, например, фотосорбция паров ртути при 20° твердыми микрокристаллическими пленками красителей, содержащих аминогруппы (фуксин и др.). Связывание атомов ртути в темноте не наблюдается. Фотосорбируется кислород на окиси цинка и окиси кремния.

3. *Фотораспад* адсорбированных газовых и поверхностных соединений. Экспериментально установлен фотораспад молекул воды, адсорбированных на распыленных слоях цинка и кадмия (но не сурьмы и висмута); фотораспад молекул аммиака, адсорбированных на активной окиси алюминия, при величине квантов освещающего света значительно меньшей, чем при фотораспаде газообразного аммиака; образование метильных радикалов при фотораспаде молекул ацетона и диацетила, адсорбированных на распыленном слое висмута и др. Фотораспад с образованием устойчивых продуктов может быть установлен манометрическим методом. Одним из чувствительных методов обнаружения фотораспада молекул, адсорбированных на полупроводнике, является изменение поверхностной люминесценции или поверхностного фотоэффекта, возникающее в результате появления на поверхности активных продуктов распада.

4. *Фоторазложение адсорбента.* Фотохимический распад адсорбента полупроводникового типа (окиси, галогениды тяжелых металлов) усиливается при адсорбции молекул, обладающих электроннодонорными свойствами, как, например, молекулы аммиака или анилина.

Фотокатализаторы используют энергию излучения для преодоления энергетического барьера реакции. Последнее характерно для фотокатализа. Таким образом, к фотокатализаторам относятся гетерогенные катализаторы, ускоряющие фотохимические реакции.

Известные в настоящее время фотокаталитические реакции представляют собой окислительно-восстановительные реакции: окисление воды, разложение перекиси водорода, образование лейкоформ и выцветание красителей, образование перекисных соединений в связующих пленках красок (льняное масло и т. п.), окисление органических соединений и т. д.

Фотокатализаторами являются полупроводники, обладающие электронной проводимостью. Однако не все полупроводники могут быть фотокатализаторами, а только те, которые способны к фотообразованию продуктов реакции и не изменяются сами в процессе реакции. Фотокатализаторами могут быть окислы цинка, кадмия, титана, олова, вольфрама, но не сернистые и селенистые кадмий и цинк, хотя эти соединения также фотохимически активны.

Сенсибилизация фотохимических реакций преимущественно полупроводниковыми катализаторами связана с тем, что в полупроводниках выполняются более выгодные энергетически усло-

вня для передачи энергии кванта света поверхностному соединению. В металлах электронная энергия, сообщенная квантом света адсорбированной молекуле, передается твердому телу за время порядка 10^{-15} *сек*, время же перехода электронной энергии в кинетическую (разрыв связи, десорбция) — порядка 10^{-12} *сек*. Поэтому значительная часть сообщенной энергии рассеивается. В полупроводниках адсорбционный центр может быть энергетически изолирован от объема кристалла, и условия для сохранения энергии на определенном участке поверхности более благоприятны.

§ 48. Механизм фотокатализа

Механизм сенсибилизации фотокатализаторами заключается в переходе энергии фотона, поглощенного полупроводником, в энергию возбуждения электронов полупроводника, т. е. в освобождении части электронов под действием освещения. Увеличение до некоторого предела концентрации электронов у поверхности способствует образованию одноэлектронной связи, которой, как указывалось ранее, электронная теория катализа приписывает решающую роль при образовании поверхностных соединений. Электронное состояние поверхности полупроводника зависит от возможности перехода электронов из объема на поверхность по зоне проводимости.

Механизм фотопроводимости электронного полупроводника, например, окиси цинка, схематически можно представить как увеличение проводимости при освещении за счет оптической ионизации ионов (в н у т р е н н и й ф о т о э ф ф е к т). Темновая проводимость окиси цинка определяется термической диссоциацией избыточных атомов цинка

$$Zn \rightleftarrows Zn^{+} + e.$$

При освещении проводимость увеличивается за счет оптической ионизации ионов цинка

$$Zn^{+} \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Zn^{++} + e.$$

Электрон, попавший в зону проводимости, не принадлежит какому-либо отдельному иону, а может передвигаться по кристаллической решетке, удаляясь от места отрыва. Миграция энергии в кристалле может, однако, осуществляться и другим путем.

В 1936 г. Я. И. Френкелем было введено понятие экситона как формы передачи оптического возбуждения внутри кристалла. Под экситоном понимается пара: электрон+вакансия (дырка), странствующая по кристаллу как целое. Длительное сохранение электронной энергии кванта при его переносе по кристаллу без деградации в тепло осуществляется легче всего в молекулярных кристаллах (нафталин, антрацен и т. п.). Для неорга-

ннческих полупроводников более вероятеи мехаиизм миграции электроиа или его дефекта (дырки), хотя возможиа и миграция экситоиа. Наличие экситона для типичио дырочного полупроводиика — закиси меди и электроииого — окиси цинка доказано экспериметальио. Мигрирующий электрои или экситои может дойти до поверхиости кристалла, где может быть отдаи веществу, способиому восстаиавливаться, иапример, адсорбироваиному красителю метилеиовой голубой. Посторонний восстановитель (глицерии, вода и т. д.) возмещает утрачеииый электрои кристаллу, сам при этом фотоокисляясь. Весь процесс может быть представлен следующей схемой:

$$ZnO\left|\begin{matrix}A\\HY\end{matrix}\right.\xrightarrow{h\nu}ZnO^{\overset{\ominus}{\oplus}}\left|\begin{matrix}A\\HY\end{matrix}\right.\to ZnO^{\oplus}\nwarrow\left|\begin{matrix}A^-\\ \searrow H^+\\ Y^{\ominus}\end{matrix}\right.\to ZnO\left|\begin{matrix}HA\\Y\end{matrix}\right.$$

Здесь A — молекула красителя, адсорбированная иа ZnO, Y — окислеиная молекула восстаиовителя, $\overset{\ominus}{\oplus}$ — экситои, т. е. раздельио существующие электрои и дырка; $\ominus$ — лабильный электрои, HY — восстаиовитель, HA — восстановлеиная форма красителя. При фотоокислеиии воды на полупроводииках, например иа окиси цинка, образуется перекись водорода, являющаяся в отсутствии восстаиовителей едиственииым стабильиым продуктом. Схематически фотоокислеиие воды иа окиси цинка в присутствии (а) и отсутствии (б) кислорода можио представить следующими схемами:

$$\text{а)}\quad ZnO\left|\begin{matrix}O_2\\OH^-\end{matrix}\right.\xrightarrow{h\nu}ZnO^{\overset{\ominus}{\oplus}}\left|\begin{matrix}O_2\\OH^-\end{matrix}\right.\to ZnO^{\oplus}\left|\begin{matrix}O_2^-\\OH^-\end{matrix}\right.\to$$

$$\to ZnO^{\oplus}\left|\begin{matrix}O_2^-\\ \nwarrow\\ OH^{\ominus}\end{matrix}\right.+H^++OH^-\to ZnO\left|\begin{matrix}O_2^-+H^++OH^-\to HO_2+OH^-\to\\ OH\to\frac{1}{2}H_2O_2\end{matrix}\right.$$

$$\to OH^-+\frac{1}{2}H_2O_2+\frac{1}{2}O_2$$

$$\text{б)}\quad ZnO\left|\begin{matrix}H_2O\\OH^-\end{matrix}\right.\xrightarrow{h\nu}ZnO^{\overset{\ominus}{\oplus}}\left|\begin{matrix}H_2O\\OH^-\end{matrix}\right.\to$$

$$\to ZnO^{\oplus}\left|\begin{matrix}H_2O^-\\ \nwarrow\\ OH^{\ominus}\end{matrix}\right.\to ZnO\left|\begin{matrix}H_2O^-\to OH^-+\frac{1}{2}H_2\\ OH\to\frac{1}{2}H_2O_2\end{matrix}\right.$$

Знаком $\ominus$ обозиачеи электрои, появляющийся под действием кваита излучеиия, зиаком $\oplus$ — место, занимавшееся этим электроиом, иа которое может перейти электрои адсорбируемого вещества, зиаком $\overset{\ominus}{\oplus}$ — экситон.

Рассматрнваемый процесс образовання перекнси водорода протекает с участнем раднкалов OH н HO_2, образовавшимнся в темноте н адсорбнрованнымн на полупроводннке.

Актнвность фотокаталнзатора в высокой степени завнсит от налнчия в каталнзаторе разлнчных прнмесей. Так, напрнмер, ноны Bi^{+3}, Pb^{2+}, Tl^{3+}, Ag^{+}, Cu^{+}, Mn^{2+}, введенные в решетку окиси цннка, превращают ее в мощный фотокаталнзатор окнслнтельно-восстановительной реакцнн, например между донором протонов — формальдегидом н краснтелем — метиленовой сннью. Прн этом нанбольшей актнвностью обладают актнвные центры, содержащие один ион постороннего металла.

Вероятно, актнвный центр при фотокатализе нмеет бнполярную структуру н состоит нз иона актнватора, нарушающего структуру решетки, и зоны этого дефекта, содержащей избыток зарядов ионов протнвоположного знака. Однако, введенне нонов, активнрующих окнсь цннка, в другие полупроводникн: окнсь кадмня, окись свннца, окнсь медн — не прнводнло к появлению фотокаталитнческой активностн.

Как указывалось ранее, нзмеренне поверхностной люмннесценцнн может служить одннм из чувствнтельных методов обнаружения фотораспада молекул, адсорбнрованных на полупроводнике. Вещества, тушащне люминесценцию, являются каталитнческнми ядамн, но вещества, подавляющне каталнз, могут и не тушнть люмннесценцию. Это свидетельствует о том, что прнрода актнвных центров в фотокатализе сложна н в хнмнческнй процесс могут вовлекаться электроны различных уровней возбуждення, находящнеся в различных зонах полупроводнка.

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Теренин. Фотохимия красителей. М.—Л., Изд. АН СССР, 1947.

Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.

Проблемы кинетики и катализа, X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Проблемы кинетики и катализа, VIII. Электронные явления в катализе и адсорбция. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу. Киев, Изд-во АН УССР, 1950.

Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960.

Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М., ИЛ, 1956.

ГЛАВА IX

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

§ 49. Ферменты

Ферментами или энзимами называются биологические катализаторы, образуемые клетками животных и растений. Общими свойствами ферментов являются их высокая каталитическая активность, специфичность действия, термолабильность и коллоидальный белковый характер. По-видимому, все ферменты — белки с высоким молекулярным весом. Свыше 70 ферментов получены в кристаллическом состоянии. Молекулярный вес кристаллического пепсина 35000, кристаллической лактодегидразы из сердца 135000, дегидразы глутаминовой кислоты из печени 1000000, алкогольдегидразы из печени лошади 73000 и т. д.

Диаметр частиц ферментов находится в пределах 1—100 *ммк*, т. е. лежит в коллоидной области. Следует учесть, что форма белковой молекулы фермента может быть различной. Так, например, коэффициент диффузии лактодегидразы при 20°С ($D = 5{,}3 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*) больше, чем у дегидразы ($D = 2{,}54 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*), хотя молекулярный вес последней, как указывалось выше, в 7 раз больше, чем у первой.

Термолабильность ферментов т. е. инактивация их, связанная с разрывом полипептидных связей при повышении температуры — денатурация белков, приводит к появлению оптимума температурного действия. С ростом температуры увеличивается скорость ферментативной реакции, но увеличивается и инактивация фермента. Поскольку белки являются амфотерными электролитами, для ферментов характерен также оптимум pH. Так, например, оптимум действия пепсина лежит в зоне pH = 1,5 — 2,5, трипсина — 8—11, сахаразы, выделенной из дрожжей, — 4,6—5,0, сахаразы из кишечника — 6,2, амилазы из слюны или поджелудочной железы — 6,7—6,8 и т. д. Некоторые ферменты могут иметь различную величину оптимума pH для разных субстратов. Так, оптимум pH пепсина несколько меняется для разных белковых субстратов, тогда как карбогидразы

имеют один и тот же оптимум вне зависимости от вещества, подвергающегося каталитическому превращению. При увеличении или уменьшении pH активность фермента резко падает, при высокой щелочности или кислотности происходит необратимая денатурация ферментов. В отличие от оптимума pH, температурный оптимум действия ферментов не является характеристической константой, так как зависит от чистоты фермента, характера субстрата, подвергающегося действию фермента, наличия активаторов или ингибиторов, а также метода исследования реакции.

Изменение скоростей реакции и инактивации с повышением температуры различно. Поэтому если опыт проводится за малый промежуток времени, то оптимум может лежать при более высоких температурах, чем при длительном опыте. Уже при 60° большинство ферментов инактивируется. При денатурации (инактивации) ферментов теплота активации этого процесса велика — порядка 40—100 *ккал/моль*, но так как энтропия активации тоже велика, то такие реакции идут быстро.

Как правило, ферментативный катализ осуществляется путем снижения энергии активации реакции, причем энергия активации ферментативных реакций значительно меньше, чем у тех же реакций, катализируемых неорганическими катализаторами. В табл. 27 приведены примеры некоторых реакций, катализируемых ферментами и неорганическими катализаторами.

Таблица 27

Реакция	Катализатор	Теплота активации, *кал/моль*
Разложение перекиси водорода	Без катализатора	18000
То же	Ионы йода	13500
» »	Коллоидальная платина	11700
» »	Каталаза печени	5500
Гидролиз сахара в водных растворах	Ионы водорода	25560
То же	Сахараза	8700
Гидролиз казеина в водном растворе	Соляная кислота	20600
То же	Трипсин-киназа	14400
Гидролиз ацетилхолина в водном растворе	Без катализатора	21000
То же	Ионы водорода	16000
» »	Ионы гидроксила	12000
» »	Холинэстераза сыворотки лошади	5600—6500
» »	Ацетилхолинэстераза красных кровяных шариков	4800

Обычно ферменты обладают абсолютной групповой специфичностью, т. е. фермент специфичен для реакций определенного класса соединений: спиртов, альдегидов, эфиров, полипептидов и т. д. При групповой специфичности ферменты катализируют реакцию по определенной связи: пептидной, эфирной и др. В соответствии с этим ферменты можно классифицировать по характеру их действия, разделив на следующие группы.

1. Гидролазы — ферменты гидролиза. Последние в свою очередь могут быть подразделены на:

а) фосфатазы — ферменты, расщепляющие связь эфиров фосфорной кислоты,

$$R{-}O{-}PO_3H_2 + H_2O \rightarrow ROH + H_3PO_4,$$

например рибонуклеазы;

б) протеолитические ферменты, расщепляющие пептидную связь,

$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}HNR_1 + H_2O \rightarrow R\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + H_2NR_1.$$

К этой группе относятся пепсин, трипсин и ряд других ферментов;

в) глюкозидазы — ферменты, гидролизующие сахара и полисахариды, как мальтаза, амилаза, целлюлаза и т. д.;

г) липазы и эстеразы, расщепляющие эфирную связь,

$$R_1\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CR_2 + H_2O \rightleftarrows R_1\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OH + R_2OH.$$

К этим ферментам относятся ферменты, расщепляющие жиры и липоиды: эстераза печени, панкреатическая липаза и др.

2. Энзимы присоединения (разложения), как, например, каталаза, разлагающая перекись водорода,

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2,$$

фумараза, превращающая яблочную кислоту в фумаровую,

$$COOH{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH \rightarrow COOH{-}CH{=}CH{-}COOH + H_2O,$$

карбоксилаза, отщепляющая углекислый газ от пировиноградной кислоты,

$$CH_3COCOOH \rightarrow CO_2 + CH_3CHO,$$

аспартаза, превращающая аспарагиновую кислоту в фумаровую,

$$COOH{-}CH_2{-}CH(NH_2)COOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows COOH{-}CH{=}CH{-}COOH + NH_3.$$

3. Энзимы переноса.

а) Ферменты окисления-восстановления, переносящие водород или электрон. В отличие от гидролитических энзимов, осуществляющих процесс распада до конца, окислительные ферменты катализируют только одну ступень окисления субстрата. Например, сукциндегидраза окисляет янтарную кислоту до фумаровой, но не дальше

$$COOH-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow COOH-CH=CH-COOH + H_2$$

Выделяющийся водород может, соединяясь с кислородом, образовывать либо воду, либо перекись водорода. Обе эти группы ферментов относят к оксидазам. Перекись водорода, являющаяся энзиматическим ядом, может разложиться на кислород и воду ферментами каталазой или пероксидазой.
В последнем случае реакция идет по схеме

$$AH_2 + H_2O_2 \rightarrow A + 2H_2O,$$

т. е. разрушение перекиси водорода протекает как окислительно-восстановительный процесс. A обозначает фенол, аскорбиновую кислоту и т. д. Процесс окисления в клетках может протекать и путем присоединения кислорода к легкоокисляющимся веществам, с образованием перекисных соединений

$$A + O_2 \rightarrow AO_2.$$

Образовавшаяся перекись служит окислителем восстанавливающихся веществ. Реакция катализируется пероксидазами.

б) Трансферазы—ферменты, переносящие различные группы, а именно: H_2PO_3 — фосфоферазы, NH_2 — аминоферазы, CH_3 — метилферазы, SH — тиоферазы и другие. Так, при взаимодействии гликоциамина с метионином в присутствии соответствующей метилферазы образуются креатин и гомоцистеин

$$HN{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NHCH_2COOH\end{matrix} + CH_3-S-(CH_2)_2-CHNH_2-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HNC\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N-CH_2COOH \\ \quad | \\ \quad CH_3\end{matrix} + SH(CH_2)_2-CHNH_2-COOH.$$

4. Изомеразы — ферменты, катализирующие реакции изомеризации. К ним, в частности, относятся такие ферменты, как мутаротаза, катализирующая реакцию мутаротации — превращения α-глюкозы в β-глюкозу; аконитаза, катализирующая изомеризацию лимонной кислоты в изолимонную кислоту, и ряд других. Однако наряду с групповой специфичностью есть ферменты, обладающие абсолютной специфичностью. Уреаза способна разрушать только мочевину и больше ничего; мальтаза из проростков ячменя действует только на мальтозу и неактивна к другим α-глюкозидам; аргиназа действует на

субстраты, содержащие неизмененный l-аргинин; сукцингидраза действует только на янтарную кислоту и неактивна к малоновой кислоте, которая ее подавляет. Специфичность энзима в отношении одних реакций может быть абсолютной, в отношении других групповой. Так, ксантиноксидаза проявляет групповую специфичность при окислении альдегидов в кислоты и абсолютную — при окислении ксантина и гипоксантина в мочевую кислоту.

Каталитическую активность ферментов можно характеризовать как отношение скорости реакции при концентрации катализатора, равной единице, к скорости той же реакции без катализатора, или по снижению энергии активации при концентрации катализатора, равной единице, и, наконец, «числом оборотов» фермента. «Числом оборотов» называется количество молей субстрата, превращаемое в единицу времени одним молем фермента. В табл. 28 приведены величины «чисел оборотов» некоторых ферментов.

Таблица 28

Фермент	Температура, °C	„Число оборотов" ферментов в минуту
Каталаза	0	$2{,}5 \cdot 10^6$
Полифенолоксидаза	20	$7 \cdot 10^4$
Карбоксилаза	30	$1 \cdot 10^3$
Цитохром С	38	$1{,}4 \cdot 10^3$

Следует учесть, что ферменты, как и любые катализаторы, в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Поэтому ферменты расщепления — гидролазы в то же время являются ферментами синтеза, ферменты окисления — ферментами восстановления и т. д. Некоторые ферменты, как, например, пепсин, трипсин, обладают автокаталитическими свойствами. Попадая на соответствующий белковый субстрат, они превращают его в фермент. Этот процесс, ведущий к «размножению» фермента, весьма напоминает процесс размножения вирусов — мельчайших возбудителей заболеваний растений и животных. Многие вирусы, подобно ферментам, получены в кристаллическом состоянии, как, например, вирус табачной мозаики с молекулярным весом $4 \cdot 10^7$, вирус столбура томата с молекулярным весом 10^7, вирус некроза табака ($6 \cdot 10^6$), вирус желтой мозаики репы ($5 \cdot 10^6$) и т. д. Диаметр наиболее мелких вирусов равен приблизительно 20 *ммк,* т. е. близок к величине наиболее крупных ферментов. Мелкие вирусы отличаются под электронным микроскопом гомогенностью внутреннего содержимого и полным единообразием размеров и формы.

Все это позволяет с известной долей вероятности считать ферменты простейшим «живым веществом». Поэтому теория ферментативного катализа в известной степени должна быть и теорией элементарных процессов жизни.

§ 50. Формальная кинетика ферментативных реакций

Задачей формальной кинетики ферментативных реакций является расчет скорости ферментативных реакций для различного момента времени и различных концентраций субстрата. Формальная кинетика ферментативных реакций основывается на теории Михаэлиса — Ментена (1913 г.), согласно которой ферментативная реакция протекает через образование промежуточного соединения. При наличии одного субстрата (реагирующего вещества) реакция схематически может быть изображена следующим образом:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C \overset{k_2}{\rightarrow} E + P.$$

Здесь E — фермент, S — субстрат, C — промежуточное соединение фермента с субстратом, P — продукт реакции. Скорость образования промежуточного соединения равна

$$\frac{dc}{dt} = k_1 s\,(e - c) - (k_{-1} + k_2)\,c,$$

где e — исходная концентрация фермента, c — концентрация промежуточного соединения, а следовательно, и связанного фермента, $e - c$ — концентрация свободного фермента. Скорость превращения исходного вещества равна

$$-\frac{ds}{dt} = k_1 s\,(e - c) - k_{-1} c,$$

где s — концентрация субстрата.
Скорость образования продукта реакции равна

$$\frac{dp}{dt} = k_2 c.$$

Здесь p — концентрация продукта реакции.

Константа диссоциации комплекса k_s, характеризующая меру сродства фермента к субстрату, равна

$$k_s = \frac{k_{-1}}{k_1}. \qquad (123)$$

Экспериментально измеряемая константа диссоциации равна $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$. Поэтому для определения константы диссоциации комплекса необходимо знать величины k_{-1} и k_1. Определить их можно учитывая, что концентрация субстрата во много раз больше, чем концентрация фермента. Концентрации фермента составляют обычно $10^{-6} - 10^{-10}$ *моля*. При этих условиях в процессе течения реакции концентрация промежуточного комплекса фермент — субстрат будет практически постоянной, т. е. будет соблюдаться условие стационарности:

$$\frac{dc}{dt} = 0, \quad k_1 s\,(e - c) - (k_{-1} + k_2)\,c = 0. \qquad (124)$$

Отсюда

$$\frac{(e - c)\,s}{c} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M. \qquad (125)$$

Величина K_M, называемая константой Михаэлиса, представляет собой константу стационарного состояния, величину, характеризующую сродство комплекса к субстрату в процессе течения реакции. Эта характерная для данного фермента величина (постоянная при определенных условиях), может быть определена экспериментально и является наиболее важной константой в химии ферментов.

Из уравнения (125) следует, что

$$c = \frac{es}{K_M + s}.$$

Экспериментально измеряемая скорость реакции v, равная

$$v = k_2 c = \frac{dp}{dt} = \frac{k_2 es}{K_M + s}, \qquad (126)$$

зависит от концентрации субстрата, фермента и константы Михаэлиса. Могут быть два предельных случая:

1) Концентрация субстрата мала, так что $s \ll K_M$. Тогда уравнение (126) превращается в

$$v = \frac{k_2 es}{K_M},$$

и реакция идет по первому порядку в отношении субстрата и фермента.

2) Концентрация субстрата велика $s \gg K_M$, тогда

$$v = k_2 e = v_{\text{макс}}.$$

В этом случае реакция идет по первому порядку для фермента и по нулевому в отношении вещества, скорость же достигает максимального значения. Последнее следует из того, что

$$v = k_2 e \frac{s}{K_M + s} \qquad \frac{s}{K_M + s} < 1.$$

Рис. 55.

Таким образом,

$$v = v_{\text{макс}} \frac{s}{K_M + s}. \qquad (127)$$

Порядок ферментативной реакции дробный и лежит в пределах 0—1.

Уравнение (127) можно переписать в следующей форме:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{макс}}}\left(1 + \frac{K_M}{s}\right). \qquad (128)$$

Из уравнения (128) следует, что величина обратной скорости является линейной функцией обратной концентрации субстрата, так как $v_{\text{макс}}$ и K_M постоянны для данной реакции. Это позволяет экспериментально определять константу Михаэлиса, измеряя скорость при разных концентрациях субстрата. На рис. 55 показано нахождение константы Михаэлиса по экспериментальным данным. Константа Михаэлиса имеет размерность концентрации (*моль/л*). Зная концентрацию фермента, можно вычислить k_1, k_2, k_{-1} и k_s. Например, в реакции:

$$\text{Каталаза} + H_2O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Промежуточное соединение},$$

$$\text{Промежуточное соединение} + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} \text{Каталаза} + H_2O + O_2$$

$$k_1 = 6 \cdot 10^6\ \textit{сек}^{-1} \cdot \textit{моль}^{-1}, \quad K_{-1} \ll 0{,}02\ \textit{сек}^{-1} \quad \text{и}$$

$$k_2 = 1{,}8 \cdot 10^7\ \textit{сек}^{-1} \cdot \textit{моль}^{-1}.$$

Такой метод нахождения величин K_M и $v_{\text{макс}}$ применим только при соблюдении условия практической необратимости реакций. Последнее справедливо или при очень большом избытке одного из реагирующих веществ,

или для начального периода реакции, когда концентрация продукта невелика. Так, например, можно определить K_M и $v_{макс}$ для реакции гидролиза сахарозы в присутствии сахаразы (избыток воды). Для этой реакции $K_M = 0{,}028$ *моль/л*, вообще же K_M обычно больше, чем 10^{-4}. Связь между k_s и K_M можно найти из уравнений (123) и (125).

$$K_M = k_s + \frac{k_2}{k_1}. \qquad (129)$$

Второе слагаемое в уравнении всегда больше нуля. Поэтому $K_M > k_s$.

Если концентрацию второго реагирующего вещества нельзя считать бесконечно большой, то схема реакции несколько усложнится.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C$$

$$C + Z \xrightarrow{k_2} P + E.$$

Для стационарного состояния

$$\frac{dc}{dt} = k_1(e - c)(s - c) - k_{-1}c - k_2cz = 0. \qquad (130)$$

Здесь обозначения те же, что и выше (см. стр. 254), z — концентрация второго реагирующего вещества.

Экспериментальная скорость реакции $v_э$ равна

$$v_э = \frac{dp}{dt} = k_2cz.$$

При постоянстве концентрации второго реагирующего вещества, например при ферментативном гидролизе,

$$k_2z = \text{const} = k_2'.$$

Учитывая, что концентрация фермента мала, т. е.

$$s - c \approx s,$$

получаем уравнение, вполне аналогичное (127), в котором

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2'}{k_1} = k_s + \frac{k_2'}{k_1}, \qquad (131)$$

$$v_{макс} = k_2'e = k_2ez. \qquad (132)$$

Из (131) и (132) следует, что

$$K_M = k_s + \frac{k_2z}{k_1} = k_s + \frac{v_{макс}}{k_1e}.$$

При $z \to 0$ $v_{макс} \to 0$ и $K_M \to k_s$

$$\frac{v_{макс}}{v} = 1 + \frac{k_s}{s} + \frac{v_{макс}}{k_1es}. \qquad (133)$$

Учитывая, что в реакции $v_{макс}$, e, k_s и k_1 постоянны, обратная скорость является линейной функцией обратной концентрации субстрата. С другой стороны, при постоянном s

$$\frac{v_{макс}}{v} - 1 = \frac{k_s}{s} + \frac{v_{макс}}{k_1es} = \frac{k_M}{s},$$

т. е. относительное изменение максимальной скорости линейно меняется с $v_{макс}$, которая в свою очередь пропорциональна z. При постоянстве z можно, как это описано выше (см. рис. 55), определить $v_{макс}$. Измеряя $\frac{v_{макс}}{v} - 1$

в функции от максимальной скорости (меняя z при постоянстве s) и зная концентрацию фермента, можно определить k_1, k_{-1}, k_2 а также величины K_M и k_s (рис. 56). Тангенс угла наклона (рис. 56) равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{k_1 es}.$$

Значение константы Михаэлиса может быть использовано для определения концентрации субстрата, необходимой для получения максимальной скорости реакции, а так же при решении вопроса об идентичности ферментов, полученных из различных источников. Для различных классов ферментов значения константы Михаэлиса обычно сильно отличаются. В табл. 29 приведены значения константы Михаэлиса для некоторых ферментов.

Таблица 29

Фермент	Субстрат	K_M *моль/л*
Мальтаза	Мальтоза	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$
Сахараза	Сахароза	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
Фосфатаза	Глицерофосфат	$3 \cdot 10^{-3}$
Лактодегидраза	Пировиноградная кислота	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$

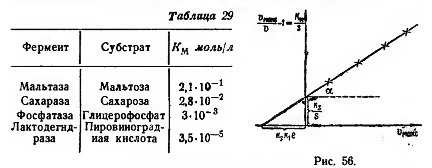


Рис. 56.

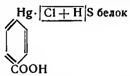
§ 51. Механизм действия ферментов

Как и многие катализаторы, ферменты образуют промежуточное соединение с реагирующим веществом. Для ряда ферментов существование промежуточных соединений можно установить непосредственно с помощью оптических методов. В особенности для этого подходят ферменты, содержащие железопорфириновые комплексы: каталаза, пероксидаза, цитохром С. Всем этим веществам свойственны интенсивные спектры поглощения, обусловленные присутствием железопорфириновой группы. Одна из полос спектра, так называемая полоса Соре в области 400 *ммк* имеет для гематина в щелочной среде молярный коэффициент экстинкции порядка 140 000. Спектр цитохромов настолько характерен, что изучение комплексов с субстратом можно проводить на живых клетках.

В спектре поглощения свободного восстановленного дифосфопиридиннуклеотида в присутствии эквимолекулярных количеств кристаллической алкогольдегидразы печени максимум поглощения смещается с 340 до 328 *ммк*. Концентрация алкогольдегидразы, дающая максимальный эффект, равна половине моля, что соответствует комплексу 1 : 1. Этот комплекс является истинным промежуточным продуктом с константой диссоциации примерно 10^{-7} *моль/л*. Пероксидаза имеет отчетливый абсорбционный спектр в виде четырех полос поглощения при 645, 583, 548 и 498 *ммк*. При добавлении перекиси водорода к концентри-

рованному раствору энзима вместо четырех прежних полос появляются две новых при 561 и 530,5 *ммк*. Количество перекиси водорода, необходимое для превращения данного количества энзима в новое соединение, в точности эквивалентно одной молекуле перекиси на каждый атом железа пероксидазы. Если количество перекиси водорода возрастает до 100 молекул на каждый атом железа, то образуется другое соединение с полосами поглощения при 583 и 545,5 *ммк*. Каталаза, инактивированная азидом натрия, имеет абсорбционный спектр с полосами поглощения при 624, 544 и 506,5 *ммк*. При добавлении перекиси водорода эти полосы исчезают, в спектре появляются полосы при 588 и 547 *ммк*, и одновременно начинается медленное разложение перекиси водорода. После полного разложения перекиси водорода появляется первоначальный спектр с тремя полосами. Промежуточные соединения энзимов с субстратом обладают специфическими свойствами.

Молекулярный вес энзима в тысячи раз превышает молекулярный вес субстрата. Размеры частиц ферментов лежат в коллоидной области, во много раз превышая размеры молекул субстрата. Поэтому при образовании промежуточного соединения на молекуле фермента должна быть область, к которой присоединяются как продукт, так и субстрат. Промежуточное соединение представляет собой своеобразное переходное состояние субстрат-фермент и фермент-продукт. Имеется ряд доказательств того, что в молекуле фермента каталитически активными являются определенные группы. Активная часть ферментов составляет малую долю от всей его молекулы. Для выявления этой активной части применяют специфические реагенты, не вызывающие денатурации фермента, но реагирующие с активной группой. Такой реагент должен тормозить действие фермента и связывать определенную группу в низкомолекулярных соединениях. Торможение активности под действием ингибитора обычно обратимо и по удалении ингибитора активность восстанавливается. Так, например, *п*-хлормеркурибензоат реагирует с SH-группой низкомолекулярных веществ, образуя меркаптиды. SH-группа часто является активной функциональной группой ферментов, в частности дегидраз. При добавлении *п*-хлормеркурибензоата происходит торможение дегидраз за счет реакции



В табл. 30 приведены некоторые характерные ингибиторы ферментов, позволяющие определить активную группу.

На наличие активных мест на поверхности энзима указывает также явление конкурентного торможения. Активность многих

Таблица 30

Ингибитор	Активная группа	Реакция с ингибитором	Ферменты, подверженные действию ингибитора
n-Хлормеркурибензоат	Сульфгидрильная группа	RS | H + Cl | HgC_6H_4COOH	Уреаза
Амид йодуксусной кислоты	Сульфгидрильные и аминогруппы	RS | H + J | CX_2CONH_2	Папаин
N-этилмалеинимид	Сульфгидрильные группы	R—S → C(H)(C=O)=C(H)(H)(C=O) с NC_2H_5; H → C	Миозин
Йодбензоат	То же	R—S | —H, R—S | —H | J | O | C_6H_4COOH	Дегидраза триозофосфата
$AsCl_2R$	„ „	R—S— | H Cl, R—S— | H Cl | >As—R	Сукциноксидаза
J_2	„ „	$2RSH + J_2 \rightarrow R—S—S—R + 2HJ$	Лактодегидраза

Продолжение табл. 30

Ингибитор	Активная группа	Реакция с ингибитором	Ферменты, подверженные действию ингибитора
Hg^+, Ag^+ и т. п.	Сульфгидрильные группы и анионы	$RCOO^- + Me^+ \rightarrow RCOOMe$	Дегидраза глутаминовой кислоты
Цианид, азид	Металлпорфирины, металлы	Присоединение к металлам	Тирозиназа, каталаза
CO	Металлпорфирины	» »	Цитохромоксидаза
Соединения, образующие клешневидные комплексы с металлами (цитрат, оксалат, пирофосфат этилендиаминтетрауксусная кислота и т. д.)	Металлы	Удаление металлов	Аспартаза
Фторид	Металлы, магний белковый комплекс	Mg-фторид, Mg-фторфосфат	Энолаза
Алкилоксигалогенфосфаты (диизопропилфторфосфат)	Серин или имидазол	$R\boxed{H + F}\overset{O \atop \uparrow}{P}(-OR)-OR$	Холинэстераза
Феррицианид	Сульфгидрильные группы	$2RSH \rightarrow R{-}S{-}S{-}R$	Амилаза
Арсенат	Связи органического фосфата	Конкурирует за акцептор с фосфатом	Фосфотрансацетилаза

ферментов часто угнетается веществами, в структурном отношении близкими к их субстратам. Сукцинидегидраза окисляет янтарную кислоту, но скорость окисления обратимо падает при добавлении малоновой кислоты. Малоновая кислота соединяется с энзимом так же как и янтарная, но сукцинидегидраза на малоновую кислоту не действует. Таким образом, часть энзима обратимо связывается в форме неактивного комплекса фермент — малоновая кислота. Существование конкурентного торможения свидетельствует о том, что оба вещества реагируют с одной и той же частью молекулы энзима.

Известно много фактов конкурентного торможения. Так, активность дрожжевой сахаразы угнетается фруктозой, активность ксантиноксидазы — аденином и т. д. Эти факты свидетельствуют не только об образовании соединения энзим-субстрат, но и доказывают, что субстрат присоединяется лишь к некоторым определенным группам энзима. Вместе с тем конкурентное торможение указывает на крайнюю специфичность природы соединения энзим-субстрат.

С другой стороны, некоторые наблюдения позволяют считать, что субстрат соединяется с ферментом в нескольких точках. Так, все протеолитические ферменты расщепляют пептидные связи, но эти связи должны быть ориентированы строго специфично в отношении к окружающим белковым цепям и полярным группам молекулы субстрата. Действию протеолитических ферментов подвергаются только l-формы аминокислотных остатков, d-формы синтетических пептидов полностью инертны. Для объяснения стереохимической специфичности предполагается, что субстрат должен быть присоединен к ферменту по крайней мере в трех точках.

Специфичность фермента зависит от особенности атомной структуры и конфигурации субстрата и фермента. Если при гетерогенном катализе решающую роль играет принцип геометрического и энергетического соответствия, то в ферментативном катализе важно не только совпадение расстояний и энергии, но и совпадение формы.

В основе ферментативного катализа, вероятно, лежит принцип пространственного и энергетического соответствия, причем большая по сравнению с гетерогенным катализом специфичность ферментов предполагает и более узкие пределы энергетического соответствия. Старое образное выражение «фермент подходит к субстрату, как ключ к замку» неожиданно приобретает новый, буквальный смысл. Этому условию не противоречит наличие у некоторых ферментов только одного активного центра.

У гидролитических ферментов активные центры находятся на поверхности самого белка. Рентгеноструктурным анализом установлено, что полипептидная цепь — CHR—CONH — свернута в спираль, которая удерживается водородными связями между каждой CO-группой и NH-группой в той же цепи через че-

тыре группы. Спирали располагаются рядом и таким образом образуют глобулярную молекулу, причем их относительное расположение фиксируется силами взаимодействия между боковыми цепями аминокислот. Такое расположение, обусловленное взаимодействием между спиралями, называется третичной структурой белка.

Высокая специфичность ферментов наряду с их сложной структурой дает основание полагать, что тесный контакт между ферментом и субстратом осуществляется не в отдельных точках, а на участках диаметром 15—20 Å. Активный участок может быть построен из различных активных групп (CO, NH_2, $COOH$, SH и т. д.), которые принадлежат смежным спиралям. Активные группы, благодаря характерному свертыванию спиралей, ориентированы в пространстве и образуют особую конфигурацию. Нагревание, разрушая третичную структуру вокруг активного центра, дезактивирует фермент. Фермент может образовать с субстратом не один, а несколько промежуточных соединений по реакции

$$E + S \rightleftarrows (ES_1) \rightleftarrows (ES_2) \rightleftarrows (ES_n) \rightarrow P.$$

Спектральным анализом установлено, например, что пероксидаза хрена образует два комплекса с перекисью водорода, из которых второй получается из первого и может быть активным или неактивным. При изучении кинетики реакции гидролиза *n*-нитрофенолацетата и 2,4-динитрофенолацетата, катализируемой химотрипсином, были обнаружены три стадии. Первая — быстрая адсорбция субстрата, вторая — освобождение одного моля нитрофенола на моль химотрипсина с параллельным ацилированием группы у фермента и третья — гидролиз соединения фермент-ацил. Константы скоростей второго и третьего процесса соответственно равны $k_2=3$ *сек*$^{-1}$ и $k_3=0{,}025$ *сек*$^{-1}$. Эти величины характеризуют скорости реакций каждой из активных групп катализатора при взаимодействии с ферментом. В первой стадии освобождается только нитрофенол, ацетат же реагирует с гидроксильной группой фермента.

Есть основания считать, что по такому же механизму протекают реакции с пептидазами, содержащими SH-группу. Сначала идет быстрая адсорбция, затем ацилирование SH-группы с образованием тиолового эфира SH-группой фермента и кислотной частью субстрата и, наконец, гидролиз тиолового эфира.

Ферментативный катализ имеет много общих черт с гомогенным и микрогетерогенным катализом. С гетерогенным ферментативный катализ сближает необходимость адсорбции субстрата на определенных местах катализатора. Но, в отличие от гетерогенного катализа, субстрат образует химические связи не с атомами поверхности катализатора, а с определенными группами: NH_2, $COOH$, SH и т. п., входящими в молекулу катализатора. Это сближает ферментативный катализ с гомогенным катали-

зом. От гетерогенного катализа ферментативный отличает также отсутствие поверхностной подвижности адсорбированного субстрата. Наконец, коллоидальный характер ферментов приводит к появлению сходных черт между микрогетерогенным и ферментативным катализом. Так одни и те же яды действуют как на окислительно-восстановительные ферменты, так и на золи благородных металлов. Однако от гомогенного, гетерогенного и микрогетерогенного ферментативный катализ отличает высокая активность и специфичность действия. Поэтому теория ферментативного катализа должна учитывать как общие черты ферментативного катализа с другими видами каталитических процессов, так и его специфику.

Теории ферментативного катализа еще не существует. Выяснение природы специфического действия ферментов требует прежде всего установления влияния сложности строения молекулы катализатора на его активность и роли отдельных групп и атомов, входящих в состав катализатора. Этот вопрос решается как непосредственным изучением природы ферментов, так и моделированием ферментативных процессов.

§ 52. Моделирование ферментативных реакций

Многие ферменты в качестве активных центров содержат металлы или комплексы с металлами. Так, ксантиноксидаза представляет собой молибдеинфлавопротеид, дегидраза — бутирил — медьфлавопротеид, железо входит в состав цитохрома, гидропероксидазы и т. п., пептидазы содержат цинк, фосфатазы и пептидазы — магний, последние так же марганец и кобальт и т. д. Все микроэлементы, необходимые для живых клеток, связаны с каталитическими процессами.

В особенности велика роль железа как компонента, необходимого для нормальной жизни клеток. Каталитическая активность некоторых тканей пропорциональна количеству содержащегося в них железа. Железо служит каталитическим центром в двух больших классах ферментов — у гидропероксидаз и цитохромов. У некоторых ферментов каталитическим центром является медь. Металлы переменной валентности могут быть катализаторами реакций окисления и в гомогенном катализе. Например, окисление таких полифенолов в растворе, как катехин, проходит с участием попеременно окисляющихся и восстанавливающихся ионов меди:

$$2Cu^{2+} + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow 2Cu^{+} + C_6H_4O_2 + 2H^{+},$$

$$2Cu^{+} + 2H^{+} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O.$$

Вследствие большого молекулярного веса ферментов количество металла, содержащегося в них, обычно очень мало. Например, на 1 *моль* ксантиноксидазы с молекулярным весом 230 000 приходится 1 атом молибдена. Металлы не присоединены непосредственно к белку, а включены в состав комплексов. Так, в железосодержащих ферментах железо входит в порфириновую или тетрапирроловую структуру в форме клешневидного комплекса. Связи, участвующие в образовании клешневидных комплексов, в основном ионные. Возможно, что очень высокая активность каталазы связана с наличием в ней четырех атомов железа на одну молекулу фермента.

Комплекс фермент-металл обратим. Его диссоциацию можно вызвать диализом и подавить повышением концентрации иона металла. Для лейциниаминопептидазы, у которой к каждому активному центру присоединен один ион марганца, при 40°С и pH=8,0 константа диссоциации комплекса фермент-металл равна $4 \cdot 10^{-5}$ *моля*. Связь в комплексе координационного типа. Соединение иона марганца и фермента идет медленно — в продолжение нескольких часов.

Ионы, входящие в состав комплексов, в тысячи раз активнее, чем гидратированный ион в растворе. Если в реакции разложения перекиси водорода каталитическую активность иона железа в растворе принять за единицу, то железо в гемине — сложном ионоорганическом комплексе — имеет активность 100, а железо в ферменте каталаза $5 \cdot 10^{8}$.

Каталазное разложение перекиси водорода можно моделировать с помощью более простых соединений — комплексов меди с аминами. При изучении каталазной активности этих соединений было установлено, что наибольшей активностью обладают комплексы, содержащие клешнеобразные структуры типа хелатов. При размыкании «клешни» активность падает.

Хелатные комплексы не только активны, но и обладают большой активируемостью, т. е способны сильно менять активность под влиянием небольших изменений в составе молекулы аддендa. Причина повышения каталитической активности иона при вхождении его в комплекс неясна. Ферменты, разлагающие только один из оптических изомеров, имеют аналоги в более простых системах. Например *d*- и *l*-камфокарбоновые кислоты при нагревании в растворителях образуют камфору и углекислый газ.

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH{-}COOH \\ | \\ CO \end{array} \right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO \end{array} \right. + CO_2.$$

Скорость этого процесса в оптически недеятельных растворителях, например в анилине, одинакова. Но в никотине d-кислота распадается быстрее, чем l-кислота.

Одним из возможных объяснений высокой активности ферментов может быть принцип аггравации (утяжеления), предложенный Н. И. Кобозевым в 1945 г. Известно, что в некоторых случаях увеличение молекулярного веса катализатора приводит к росту каталитической активности. Так, например, гидролиз белков в присутствии жирных кислот с длинными цепями протекает в 100 раз быстрее, чем в присутствии HCl. Согласно Н. И. Кобозеву, высокомолекулярный катализатор может быть энергетической ловушкой.

Часть энергии реакции может быть поглощена молекулой катализатора, аналогично активации частиц в мономолекулярных реакциях, и может перейти в энергию внутренних колебаний атомов по связям. В следующем акте катализа избыточная энергия может быть отдана молекуле субстрата, снижая тем самым энергию активации. Для ряда аналогичных катализаторов с различным молекулярным весом M константа скорости равна

$$k_M = k_0 e^{\beta \sqrt{M}}, \tag{134}$$

где k_M — константа скорости катализатора с молекулярным весом M, k_0 — константа скорости катализатора с наименьшим весом, β — коэффициент пропорциональности.

Обозначим снижение энергии активации за счет части энергии реакции, поглощенной катализатором, через ξ. Эта величина названа Н. И. Кобозевым **аггравационным потенциалом**. Величина аггравационного потенциала определяется вероятностью удержания молекулой избыточной энергии. При усложнении молекулы эта вероятность, а следовательно, и Ψ будет расти. За меру вероятности можно взять среднюю квадратичную флуктуацию энергии и считать, что уменьшение энергии активации Ψ пропорционально $\delta\varepsilon$

$$\psi = \alpha\delta\varepsilon,$$

где α — коэффициент пропорциональности. По формуле Гиббса средняя квадратичная флуктуация энергии $\delta\varepsilon$ равна

$$\delta\varepsilon = \sqrt{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}} = k'T\sqrt{C_p}, \tag{135}$$

где k' — постоянная, C_p — теплоемкость. Для органических веществ теплоемкость с известной степенью приближения можно считать линейной функцией молекулярного веса

$$C_p \approx \gamma M, \tag{136}$$

где γ — коэффициент, зависящий от того, в каком состоянии — жидком, газообразном или твердом — находится вещество.

Из уравнений (135) и (136) следует

$$\psi \equiv \alpha\delta\varepsilon = \text{const}\,\sqrt{M}$$

Энергия активации, определяемая экспериментально, равна

$$E = E_0 - \psi.$$

Тогда

$$k_M = \mathrm{A}e^{-\frac{E_0-\psi}{RT}} = \mathrm{A}e^{-\frac{E_0}{RT}}e^{\text{const}\sqrt{M}} = k_0 e^{\beta\sqrt{M}}$$

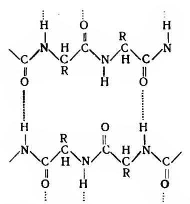
и потенциал аггравации ξ равен

$$\psi = \beta RT\sqrt{M}.$$

Для некоторых реакций в растворах (распад перекиси водорода в присутствии железосодержащих катализаторов и распад пировиноградной кислоты в присутствии аминов) уравнение (134) было подтверждено экспериментально. Следует учесть, однако, что в ферментах передача энергии может осуществляться более сложным путем, чем в модельных системах, для которых выведено уравнение (134).

В белках возможно существование проводящего электронного пути между донорными и акцепторными группами. Для сложноструктурных катализаторов характерно внутреннее взаимодействие всех атомов. Спектр поглощения пиридиннуклеотидов резко меняется при сравнительно ничтожных изменениях в одной части молекулы; молекулы фталоцианина диамагнитны, т. е. атомы углерода в них, по-видимому, связаны общими электронами; в комплексных ионах фотовозбуждение аддендов вызывает появление флуоресцентного спектра центрального иона и т. д. Вместе с этим в белках, в том числе и ферментах, существуют цепи атомов, способные особенно легко передавать энергию возбуждения. Так, экспериментально было показано, что фотохимический акт, происшедший на одном участке длинной цепеобразной молекулы, может привести к химической реакции на противоположном ее конце.

Возможно, что в белках передача энергии осуществляется полипептидными цепями. В 1954 г. методом парамагнитного резонанса было установлено, что в лиофилизованных (высушенных при замораживании) тканях растений и животных содержатся относительно большие (10^{-6} — 10^{-8} *моль/г*) концентрации неспаренных электронов. В дальнейшем было показано, что эти неспаренные электроны принадлежат ферментам, но появляются только во время протекания ферментативных процессов. Возможно, что зоны проводимости проходят по цепям водородных связей, связывающих полипептидные цепи



Ряд фактов говорит за то, что неспаренные электроны делокализованы по белковой структуре. Комплекс субстрат-фермент можно рассматривать как примесный полупроводник с электронной или дырочной полупроводимостью. Электрон, попавший в зону проводимости, будет мигрировать по цепочке водородно-пептидных связей до тех пор, пока не попадает в потенциальную яму акцептора, образовавшего с ферментом комплекс. Таким путем окислительно-восстановительная реакция может осуществляться на расстоянии, без непосредственного контакта реагирующих молекул (см. § 43). Наконец, известна также способность сложных молекул сохранять длительное время полученную или избыточную энергию. Так, хлорофилл может длительное время сохранять энергию фотовозбуждения. Тем не менее моделирование ферментативного катализа более простыми катализаторами — это один из перспективных путей выяснения механизма ферментативного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

М. Диксон н Э. Уэбб. Ферменты. М., ИЛ, 1961.

Дж. Нейлаидс, П. Штумпф. Очерки по хнмии ферментов. М., ИЛ, 1958.

Э. Болдуии. Осиовы дииамической бнохимни. М., ИЛ, 1949.

Дж. Брей. н К. Уайт. Кинетика и термодинамнка бнохимических процессов. М., ИЛ, 1959.

Д. Нортроп, М. Купитц, Р. Херриотт. Кристаллические ферменты. М., ИЛ, 1950.

Катализ. Труды первого междуиародиого коигресса. М., ИЛ, 1960.

Кннетика и катализ. Сб. под ред. Л. А. Нниколаева. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Каталнз. Исследование гомогениых процессов. М., ИЛ, 1957.

Катализ. Исследование поверхиостн катализаторов. М., ИЛ, 1960.

С. Глесстои, К. Лейдлер, Г. Эйрниг. Теория абсолютиых скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.

Уч. зап. МГУ, вып. 174. Изд-во МГУ, 1955.

Химия координациоиных соеднеиий. М., ИЛ, 1960.

К. С. Сухов. Вирусы. М., Изд-во АН СССР, 1956.

ГЛАВА X

ТОРМОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 53. Ингибиторы

Вещества, уменьшающие скорость реакции, называются отрицательиыми катализаторами или ингибнторами. От ингибиторов следует отличать вещества, уменьшающие активность катализатора, — каталитическне яды, о которых говорилось в § 42. К ингибиторам относятся вещества разного химического строения, обладающне свойством уменьшать скорость некаталитической реакцин.

По прнмененню ингибиторы можио разделить на две группы: 1) ингибиторы окисления, полнмеризации и ряда других процессов и 2) ингибиторы коррозии металлов. Так, свечение фосфора прекращается в присутствии (в определенных концентрацнях) йодбензола, йодистого этила, йодистого метила, сероуглерода, этнлена, окнси азота и ряда других веществ. Добавление одной части гидрохинона на 10 000 частей акролеина полностью подавляет окисление акролеина. Бензойный альдегид, содержащий 1 часть гидрохннона иа 135 частей альдегида, за год поглощает кислорода столько же, сколько в отсутствни гндрохинона за 1 минуту.

Замедляющее действне малых примесей иа скорость реакции в жидкой фазе особенно сильно проявляется в реакциях окисленя, полимеризации, а также в реакции распада перекиси водорода и т. д. Нанболее сильными замедлителями для многих окислнтельных реакций и реакцнй полимеризации являются пирогаллол, гидрохинон, пирокатехин и резорцин. При окнслении масел и крекингбензинов иаиболее сильно снижают скорость окисления дифенилгидразнн, дифенил, параамииофенол, нафталин и т. п. Для предотвращения окисления крекингбензина эффективной оказывается древесная смола, содержащая естественные ингибнторы фенольного и смолистого характера.

В процессах полимеризации особенно эффективными ингибиторами могут быть хиноидные производные, образующиеся из полифенолов и ароматических аминов. Общеизвестно действие антидетонаторов (например, тетраэтилсвинца), предотвращающих детонацию в двигателях внутреннего сгорания. Разложение органических соединений может тормозиться в присутствии паров йода.

Замедлители коррозии металлов нередко применяются для удаления окалины травлением в кислоте. Так, например, для предохранения стали на 90% от растворения в 4,9% растворе серной кислоты при 25° в течение 48 *ч* достаточно добавить к раствору 0,003% бутилсульфида или 0,011% тиомочевины, или 0,19% бензальдегида.

«Процент защиты» определяется как отношение разности скоростей (убыли веса стальной пластины) без замедлителя и с замедлителем к скорости без замедлителя. Те же замедлители применимы для защиты стали в соляной и фосфорной кислотах, а также для защиты алюминия в соляной кислоте. В разбавленной фосфорной кислоте коррозию алюминия можно замедлить добавкой 1% раствора хромовой кислоты или ее солей. Добавка $Na_2Cr_2O_4$ в виде 12% водного раствора в бензин в количестве 0,79 частей на миллион от веса бензина препятствует коррозии бензопроводов. Несмотря на широкое применение ингибиторов коррозии, механизм их действия недостаточно ясен.

§ 54. Механизм действия ингибиторов

Механизм действия ингибиторов реакций окисления, полимеризации, гомогенного разложения перекиси водорода и других, протекающих по цепному механизму, заключается в обрыве цепей. Действие данного ингибитора зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от условий опыта. Сильное тормозящее действие ингибитора наблюдается при следующих условиях.

1) Реакции радикалов цепи с молекулами ингибитора протекают быстрее, чем реакции рекомбинации радикалов цепи. Скорость рекомбинации радикалов тем больше, чем больше скорость инициирования цепи. В связи с этим ингибитор сильно тормозит реакцию при слабом инициировании, при низких температурах, малой интенсивности света при фотохимическом инициировании и т. п.). При сильном инициировании (высокие температуры, большая интенсивность света) ингибитор оказывает слабое влияние на реакцию.

2) Образующиеся при взаимодействии радикалов с молекулами замедлителя радикалы должны быть достаточно инертными, чтобы успеть рекомбинировать раньше, чем они войдут в реакцию развития цепи. Легкость реакции радикала с исходным веществом зависит как от природы ингибитора, так

и от свойств реагирующих молекул. Поэтому одии и тот же ингибитор может тормозить одии реакции и почти не влиять иа другие. Если эиергия разрываемой в исходном веществе связи достаточно иизка, то с такой молекулой может реагировать и малоактивиый радикал, регенерируя радикал цепи.

3) Если иигибитор диссоциирует иа радикалы легче чем исходиое вещество, то ои может быть иииципатором цепей и вместо торможеиия реакции будет иаблюдаться ее ускорение.

Будет ли проявляться иигибирующее или ускоряющее действие, зависит от условий реакции. Так, иапример, разложение оргаиических соедииеиий эфиров, альдегидов и т. п. ускоряется примесью паров йода. Эиергия диссоциации молекулы йода иа атомы мала (35 *ккал*) и поэтому йод может иницииpoвать цепные реакции, как, иапример,

$$J + CH_3CHO \rightarrow HJ + CH_3CO.$$

Радикал CH_3CO дает иачало цепи. Но если реакция атомарного йода с исходиой молекулой сильио эидотермичиа (теплота реакции ие меиьше 10 *ккал*), то будет иаблюдаться замедляющее действие, вследствие замеиы активиого радикала цепи малоактивиым атомом йода. Так, иапример, если иачало цепи дает радикал CH_3, образующийся при реакции

$$CH_4 + J \rightarrow CH_3 + HJ,$$

то этот активный радикал прореагирует с молекулой йода и образуется малоактивный атом йода.

$$CH_3 + J_2 \rightarrow CH_3J + J.$$

Двойствеиное действие йода наблюдается при окислении метаиа. Так, при окислеиии метаиа при 340°C добавлеиие 0,3% йода увеличивает период индукции с 14 до 135 *мин.*, при увеличеиии температуры до 447°C добавлеиие 2% йода сокращает период иидукции. Аиалогичиое действие оказывает NO, являющаяся скрытым радикалом, активиость которого при низких температурах очеиь мала. При встрече со свободиыми радикалами цепи NO легко присоедиияется к иим. Так, радикал трифеиилметил мгиовеиио образует $Ph_3C—NO$. Поэтому при иизких температурах NO является иигибитором большого числа цепных реакций, образуя иитрозосоедииеиия.

Примесь NO, ведущая себя как замедлитель в иекоторых реакциях (иапример, при крекииге углеводородов), в других реакциях (разложеиие альдегидов) является только ускорителем и, иакоиец, при разложеиии диэтилового эфира, диметилового эфира, беизойиого альдегида, диоксаиа, окислеиии диизопропилового эфира и т. п. проявляет двойствеииое действие, замедляя реакцию в малых количествах и ускоряя в больших. Ускоряющее действие NO проявляется и при повышеиии температуры, иапример, в реакции

$$NO + CH_3CHO \rightarrow CH_3NO + CHO.$$

Двойственное действие обнаруживает также нитрозилхлорид. Он может легко распадаться с образованием атомов хлора, способных начать цепную реакцию

$$NOCl \rightarrow NO + Cl.$$

В то же время хлористый нитрозил может быть ингибитором вследствие легко идущей экзотермической реакции

$$Cl + NOCl \rightarrow NO + Cl_2 + 19{,}2\ \textit{ккал}.$$

Добавление NOCl в количестве 0,1 *мм* рт. ст. снижает скорость фотохимического образования фосгена из CO и Cl_2 в 30 раз.

Бромокись фосфора в концентрации 1% является активным ингибитором при автоокислении бензойного альдегида и энергичным катализатором при окислении стирола, увеличивая скорость окисления последнего в сотни раз. Абиетат кобальта в концентрациях до 0,001% тормозит окисление абиетиновой кислоты, а в концентрациях выше 0,01% ускоряет эту реакцию.

При окислении акролеина в начальной стадии йод задерживает процесс автоокисления, а в конечной — ускоряет. Тиофенол ускоряет автоокисление льняного масла в начальной стадии и приостанавливает его, когда скорость достигает определенной величины. В щелочной среде этилксантогенамид тормозит окисление сульфита, в кислой — ускоряет процесс. Даже такие катализаторы автоокисления, как ионы переменной валентности, могущие инициировать цепные реакции,— медь и железо, могут при некоторых условиях тормозить окисление.

Ингибирующее действие замедлителей коррозии связано со способностью некоторых веществ избирательно адсорбироваться на поверхности металла. Скорость коррозии металла в кислоте определяется катодной поляризацией, сопровождающейся выделением водорода. По-видимому, в этом случае роль замедлителя сводится к адсорбции его на поверхности металла. На поверхности металла, но не окалины, образуется ориентационная пленка, которая повышает перенапряжение водорода, увеличивает концентрационную поляризацию и создает высокое переходное сопротивление между раствором и поверхностью металла.
Механизм ингибирования кислородсодержащими анионами, хроматами, фосфатами, силикатами, арсенатами несколько иной. Известно, что поверхность пленки, образующейся на неблагородных металлах при контакте их с водной средой, неоднородна. На поверхности имеются анодные и катодные участки. Действие «солевых» ингибиторов приписывается адсорбции анионов на анодных участках. Возможно, однако, что ингибирующее действие связано с устойчивостью образующейся с ингибитором кристаллической пленки, являющейся более стабильной, чем гидратированные окислы и гидроокиси.

§ 55. Автоторможение

Для некоторых реакций характерно падение константы скорости реакции по мере образования продуктов реакции. Так, константа скорости мономолекулярного гидролитического разложения бромянтарной кислоты

$$HOOC{-}CHBr{-}CH_2{-}COOH \rightarrow HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH + HBr,$$

$$HOOC{-}CHBr{-}CH_2{-}COOH + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH + HBr$$

убывает с течением времени. Скорость этих реакций может быть выражена уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{a-x}{x},$$

где a — начальная концентрация бромянтарной кислоты, x — концентрация бромистоводородной кислоты, выделяющейся в процессе реакции. Предварительное добавление бромистоводородной кислоты замедляет реакцию, в дальнейшем же константа скорости продолжает падать по мере течения реакции. При гидролитическом разложении α-бромпропионовой кислоты скорость реакции равна

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{a-x}{(b+x)^{\frac{1}{2}}},$$

где b — начальная концентрация бромистоводородной кислоты. Автоторможение характерно для многих реакций, идущих в присутствии галоидов. Например, при окислении муравьиной кислоты бромом в водном растворе

$$HCOOH + Br_2 \rightarrow 2HBr + CO_2$$

скорость реакции убывает за счет торможения ионами водорода и брома.

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{[HCOO^-]\,[Br_2 + Br_3^-]}{1 + \frac{[Br^-]}{k_1}}.$$

Здесь k_1 константа равновесия реакции.

$$Br_3^- \rightleftarrows Br_2 + Br^-,$$

$$k_1 = \frac{[Br_2]\,[Br^-]}{[Br_3^-]}.$$

Объяснить торможение реакции можно тем, что реакция образования Br_3^- уводит Br_2 из раствора, сами же ионы Br_3^- не

принимают участия в реакции. Процессы автоторможения можно рассматривать как ингибирующее действие продуктов реакции на цепную реакцию. Однако количественная теория этих процессов недостаточно разработана.

ЛИТЕРАТУРА

К. Бейли. Торможение химических реакций. М.— Л., Госхимиздат, 1940.

Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.

С. Беркман, Д. Морелл и Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. М.— Л., Гостоптехиздат, 1949.

Г. М. Шваб. Катализ. Л., ОНТИ-Госхимиздат, 1934

С. Э. Крейн. Стабилизация турбинных и трансформаторных масел. М.— Л., Госэнергоиздат, 1948.

Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960.

Коррозия металлов, кн. 2. М.— Л., Госхимиздат, 1952.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Решим уравнение

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 a\,(1 - e^{-k_1 t}). \qquad (I,1)$$

Для этого временно приравняем правую часть нулю, т. е. найдем частное решение

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = 0, \quad \ln y = -k_2 t + \text{const}.$$

Постоянную интегрирования представим в виде $\ln E$, где E — некоторая функция времени. Тогда

$$y = Ee^{-k_2 t}. \qquad (I,2)$$

При $t = 0$, и только при этом условии, E — величина постоянная.

Чтобы найти зависимость E от t, дифференцируем (I,2) по t

$$\frac{dy}{dt} = -k_2 E e^{-k_2 t} + \frac{dE}{dt} e^{-k_2 t}. \qquad (I,3)$$

Если в уравнении (I,1) подставить y из (I,2) и $\frac{dy}{dt}$ из (I,3) и привести подобные члены, то получим

$$\frac{dE}{dt} e^{-k_2 t} = k_2 a\,(1 - e^{-k_1 t})$$

и после интегрирования

$$E = ae^{+k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} ae^{(k_2 - k_1)} + B,$$

где B — постоянная интегрирования.

Подставим полученное значение E в уравнение (I,2)

$$y = a - \frac{k_2}{k_2 - k_1} ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t}.$$

При $t = 0$, $y = 0$ и, следовательно,

$$B = \frac{ak_1}{k_2 - k_1}.$$

Окончательно

$$y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right).$$

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right).$$

Константы скорости первой и второй реакций могут находиться между собой в любом соотношении, в том числе могут быть и равны друг другу. Тогда выведенные выше уравнения не дают возможности найти зависимость концентрации промежуточного вещества и продукта реакции от времени. Выведем уравнения последовательных реакций при равенстве констант скоростей первой и второй реакции,

$$k_1 = k_2 = k$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad x = a\left(1 - e^{-kt}\right), \tag{I,4}$$

$$\frac{dy}{dt} = k(x - y), \tag{I,5}$$

$$\frac{dy}{dt} + ky = ka\left(1 - e^{-kt}\right). \tag{I,6}$$

При $t = 0$ правая часть уравнения (I,6) равна нулю. Поэтому

$$\ln y = -kt + \ln E. \tag{I,7}$$

Дифференцируем уравнение (I,7) по t и подставляем $\frac{dy}{dt}$ и y в уравнение (I,6)

$$\frac{dy}{dt} = -ke^{-kt}E + \frac{dE}{dt}e^{-kt}; \quad \frac{dE}{dt}e^{-kt} = ka\left(1 - e^{-kt}\right).$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$E = ae^{kt} - kat + B, \tag{I,8}$$

где B — постоянная интегрирования. Подставляем E из уравнения (I,8) в (I,7)

$$y = a - kate^{-kt} + Be^{-kt},$$

$$\text{при } t = 0 \quad y = 0 \quad \text{и } B = 0,$$

$$y = a\left(1 - kte^{-kt} - e^{-kt}\right),$$

$$x - y = akte^{-kt}.$$

Находим время максимального накопления промежуточного продукта и его максимальную концентрацию:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = ak\left(e^{-kt\,\max} - t_{\max} ke^{-kt\,\max}\right) = 0$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k}, \quad (x - y)_{\max} = \frac{a}{e} = 0{,}368\ a.$$

При равенстве констант скорости образования и распада промежуточного продукта его максимальная концентрация зависит только от начальной концентрации исходного вещества.

II. ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Общее число столкновений молекул в газовой фазе

Найдем, от чего зависит общее число столкновений молекул в газовой фазе. При этом будем учитывать только поступательное движение частиц, пренебрегая внутренними степенями свободы — колебательным и вращательным движениями. Иначе говоря, будем рассматривать молекулы как твердые сферы (шары), находящиеся в поступательном движении и подчиняющиеся

закону упругих соударений. Число столкновений зависит от условий столкновения одной пары молекул (от „геометрии столкновения") и от числа пар молекул, для которых вообще возможны столкновения. Определим сначала, какими параметрами определяется вероятность столкновения одной пары молекул.

Рассмотрим столкновение двух молекул с массами m_1 и m_2 и диаметрами D_1 и D_2. Молекулы заключены в сосуде единичного объема. В момент столкновения центр первой молекулы должен лежать на поверхности шара с радиусом

$$r_{12} = \frac{1}{2}(D_1 + D_2),$$

центр которого находится в центре второй молекулы (рис. 57). Совместное движение частиц определяется величиной их относительной скорости движения V и углом θ между направлением относительной скорости и линией, соединяющей центры сталкивающихся молекул.

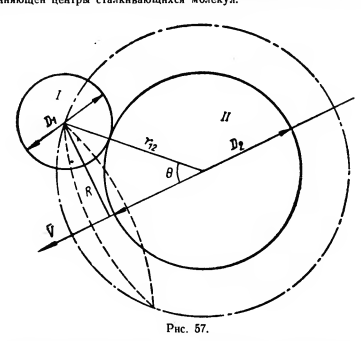


Рис. 57.

Рассмотрим столкновения, при которых величина относительной скорости движения равна V, а угол между нею и линией центров равен θ. В данном случае условием столкновения является нахождение центра первой молекулы на окружности, радиуса $R = r_{12} \sin\theta$ при данном направлении относительной скорости движения. Строго говоря, это условие справедливо только для частиц, остановившихся в своем движении в момент столкновения.

При упругом соударении сам акт соударения протекает, хотя и в течение бесконечно малого, но отличного от нуля промежутка времени dt. В течение этого времени обе частицы продолжают двигаться, но уже не свободно, а каждая в сфере силового поля другой частицы, деформируя это поле аналогично ничтожно малой деформации поверхности упругих шаров при их столкновении (рис. 58). При этом возникают силы отталкивания, отбрасывающие частицы друг от друга.

Если бы поверхность сфер при ударе не деформировалась, то за время dt центр первой частицы переместился бы относительно центра второй на величину дуги, измеряемую углом $d\theta$. Расстояние же между центрами частиц осталось бы прежним (рис. 59). Вероятность столкновения здесь определялась бы величиной угла, заключенного в пределах θ и $\theta + d\theta$. Для определения условий столкновения при величине относительной скорости движения V и величине угла между направлением скорости и линией центров, заключенного в пределах θ и $\theta + d\theta$, необходимо найти центр первой частицы на бесконечно тонком кольце сферы (заштрихованные участки на рис. 59).

Рис. 58.

При изменении угла на величину $d\theta$ дуга $r_{12}d\theta$ также будет величиной бесконечно малой, поэтому различием в радиусах оснований кольца R и R' можно пренебречь (рис. 60). Площадь этого кольца можно считать равной площади цилиндра с высотой $r_{12}d\theta$ и с радиусом основания $r_{12} \sin \theta$.

Таким образом, математически вероятность столкновения при движении второй частицы относительно первой в случае, если величина относительной

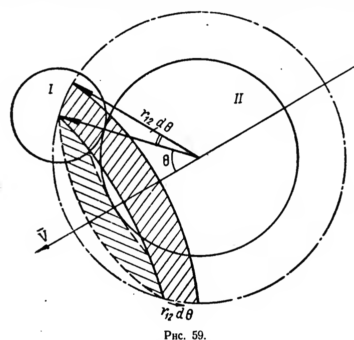


Рис. 59.

скорости равна V и величина угла между нею и линией центров заключена в интервале θ и $\theta + d\theta$, будет выражаться площадью заштрихованного коль-

ца, т. е. будет равна $2\pi r_{12}^2 \sin\theta d\theta$. Здесь, одиако, ие учтеио сближеиие цент-ров частиц в процессе соударения.

За время dt цеитр первой частнцы пройдет относительио цеитра второй путь, равиый $V\cos\theta dt$ (рнс. 61), так как составляющая скорости по лииии цеитров V' равна $V\cos\theta$. При взаимиом движеиии частиц за время dt ие только изменится их взаимное расположение (рис. 59), ио оии, кроме этого,

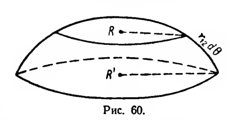


Рис. 60.

сблизятся по лииии центров иа величииу $V\cos\theta dt$. Поэтому, чтобы найти условие столкиовеиия двух частнц, иадо определить цеитр первой частицы в любой точке, лежащей н иа отрезке $V\cos\theta dt$ н на площадн $2\pi r_{12}^2 \sin\theta d\theta$, т. е. иа любой точке, заключеиной в объеме $2\pi r_{12}^2 \sin\theta d\theta\ V\cos\theta dt$ (рис. 62).

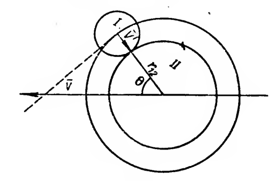


Рис. 61.

Толщина цилиндрического слоя $V\cos\theta dt$ бесконечно мала. Поэтому объем слоя можио прииять равным произведеиию поверхиости цилиидра иа тол-щину слоя.

Таким образом, вероятиость столкиовения двух частиц, обладающнх относительиой скоростью движеиия V и величииой угла между направлением скорости и лииией цеитров, заключеиной в интервале θ н $\theta + \theta d$, математи-чески будет выражаться величииой иекоторого объема, равного $2\pi r_{12}^2 V\sin\theta \times \times \cos\theta d\theta dt$.

Вероятность столкновения в едииице объема за едииицу временн равна отиошеиию этого объема ко всему объему, в котором заключены частицы, и должиа быть отиесеиа к едииице времеии

$$dW = \frac{2\pi r_{12}^2 \sin\theta\cos\theta\, V d\theta dt}{1\cdot dt} = 2\pi r_{12}^2 \sin\theta\cos\theta\ V d\theta. \qquad (II,1)$$

Формула (II,1) выражает вероятность столкновения двух частиц в газовой фазе только в зависимости от их взаимного движения, определяемого величиной относительной скорости V и углом между направлением скорости и линией центров θ. Вероятность столкновения двух частиц, выражаемая формулой (II,1), не зависит от направления относительной скорости движения в пространстве и зависит только от ее величины.

Скорость относительного движения связана со скоростями движения отдельных частиц и является их векторной разностью. Поэтому задать величину относительной скорости значит требовать наличия определенных величин скоростей движения отдельных молекул. Образовать пару с величиной относительной скорости $\overline{V}$ могут не любые две молекулы, а только такие, скорости которых имеют определенное значение. Найдем, чему равно число возможных пар молекул, удовлетворяющих условиям столкновения, если в единице объема заключена не пара, а любое количество молекул.

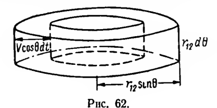


Рис. 62.

Если в единице объема заключено ν_1 молекул первого сорта и ν_2 молекул второго сорта, то каждая молекула первого сорта может образовать с молекулами второго сорта ν_2 пар и каждая молекула второго сорта с молекулами первого сорта ν_1 пар. Всего возможно наличие $\nu_1\nu_2$ пар молекул. Если молекулы только одного сорта, то число пар равно числу сочетаний из ν по 2, т. е.

$$\frac{\nu(\nu-1)}{1\cdot 2} \approx \frac{\nu^2}{2}, \text{ так как } \nu \gg 1.$$

В общем виде число возможных пар равно $\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}$, где σ_{12} — коэффициент симметрии; $\sigma_{12}=1$, если молекулы различные, и $\sigma_{12}=2$, если молекулы тождественны.

Число пар молекул, обладающих определенными скоростями движения, будет меньше. Число молекул первого сорта в единице объема, компоненты скорости которых лежат в пределах u_1, u_1+du_1; v_1, v_1+dv_1; w_1, w_1+dw_1 согласно распределению Максвелла, равно

$$d\nu_1 = \nu_1\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1c_1^2}{2kT}} du_1dv_1dw_1,$$

где m_1 — масса молекул первого сорта и c_1 их результирующая скорость, т. е.

$$c_1^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2.$$

Выражение $\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1c_1^2}{2kT}} du_1dv_1dw_1$ представляет собой вероятность молекулы иметь составляющие скоростей, лежащие в пределах u_1, u_1+du_1; v_1, v_1+dv_1; w_1, w_1+dw_1 или, что то же самое, долю молекул, у которых компоненты скоростей заключены в указанном интервале.

Аналогично для молекул второго сорта доля молекул, которые обладают компонентами скоростей, лежащими в интервале u_2, $u_2 + du_2$; v_2, $v_2 + dv_2$; w_2, $w_2 + dw_2$ равна

$$d\nu_2 = \nu_2 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 c_2^2}{2kT}} du_2 dv_2 dw_2,$$

где

$$c_2^2 = u_2^2 + v_2^2 + w_2^2.$$

Число пар молекул, составляющие скоростей которых заключены в интервале u_1, $u_1 + du_1$; v_1, $v_1 + dv_1$; w_1, $w_1 + dw_1$; u_2, $u_2 + du_2$; v_2, $v_2 + dv_2$; w_2 $w_2 + dw_2$, равно произведению числа молекул обоих сортов, т. е.

$$d\nu_{12} = \frac{\nu_1 \nu_2}{\sigma_{12}} \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2}{2kT}} du_1 du_2 dv_1 dv_2 dw_1 dw_2. \quad (II,2)$$

В формуле (II,2) величина $\frac{\nu_1 \nu_2}{\sigma_{12}}$ показывает общее число пар молекул, а множитель $\frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2}{2kT}} du_1 du_2 dv_1 dv_2 dw_1 dw_2$ вероятность того, что составляющие скоростей сталкивающихся частиц заключены в указанном интервале, или долю пар частиц, у которых компоненты скоростей лежат в определенных пределах, обеспечивающих соударение.

Если бы сталкивающиеся частицы являлись геометрическими точками, то вероятность столкновения зависела бы только от скоростей движения частиц и характеризовалась бы уравнением (II,2). На самом деле сталкивающиеся частицы обладают, хотя и весьма малыми, но конечными размерами. Поэтому акт соударения происходит не мгновенно, а во времени, хотя и очень малом. Силы отталкивания при соударении появляются в результате деформации силовых полей молекул при их сближении (подобно деформации резиновых шаров при ударе их о поверхность).

Вследствие того, что молекулы не точки и не абсолютно упругие шары, вероятность соударения зависит и от „геометрии соударения" (совместного движения молекул в момент соударения), т. е. является вероятностью сложного события. Поэтому общее число столкновений частиц, составляющие скоростей которых заключены в интервале u_1, $u_1 + du$; v_1, $v_1 + dv_1$; w_1, $w_1 + dw_1$; u_2, $u_2 + du_2$; v_2, $v_2 + dv_2$; w_2, $w_2 + dw_2$, относительная скорость равна V, а угол между нею и линией центров заключен в пределах θ и $\theta + d\theta$, найдем, перемножив (согласно теореме произведения вероятностей) уравнения (II, 1) и (II,2).

Число столкновений при этих условиях равно

$$dz = \frac{\nu_1 \nu_2}{\sigma_{12}} \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2}{2kT}} 2\pi r_{12}^2 \sin\theta \cos\theta \, V d\theta du_1 du_2 dv_1 dv_2 dw_1 dw_2. \text{ (II,3)}$$

В формуле (II,3) произведение

$$\frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2}{2kT}} 2\pi r_{12}^2 \sin\theta \cos\theta \, V d\theta du_1 du_2 dv_1 dv_2 dw_1 dw_2$$

дает вероятность того, что составляющие скоростей сталкивающихся частиц заключены в указанном выше интервале, относительная скорость равна $\overline{V}$, а угол между направлением скорости и линией центров лежит в пределах θ, $\theta + d\theta$.

Величина $\overline{V}$ равна векторной разности скоростей отдельных частиц c_1 и c_2. Докажем это.

Пусть XYZ — подвижная система координат, в центре которой находится вторая молекула, $X'Y'Z'$ — неподвижная система координат (рис. 63). $\bar{r}_1$ и $\bar{r}_2$ — радиусы векторы молекул в неподвижной системе координат, $\bar{r}$ — радиус вектор первой молекулы в подвижной системе координат ($\bar{r}$ характеризует положение первой молекулы относительно второй).

Как видно из рис. 63,

$$\bar{r}_2 + \bar{r} = \bar{r}_1, \quad \bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2.$$

Дифференцируем это уравнение по времени

$$\dot{\bar{r}} = \dot{\bar{r}}_1 - \dot{\bar{r}}_2,$$

где $\dot{\bar{r}}_1$ и $\dot{\bar{r}}_2$ — скорости движения молекул относительно неподвижной системы координат, а $\dot{\bar{r}}$ — скорость движения первой молекулы относительно второй, т. е. относительная скорость движения в подвижной системе координат. Следовательно,

Рис. 63.

$$\bar{V} \equiv \dot{\bar{r}} = \dot{\bar{r}}_1 - \dot{\bar{r}}_2.$$

Составляющие скорости $\dot{\bar{r}}_1$ по осям координат равны u_1, v_1, w_1, составляющие $\dot{\bar{r}}_2$ равны u_2, v_2, w_2, следовательно,

$$V^2 = (u_1 - u_2)^2 + (v_1 - v_2)^2 + (w_1 - w_2)^2.$$

Формула (II,3) дает общее число столкновений молекул в дифференциальной форме. Чтобы проинтегрировать это выражение, необходимо упростить его, уменьшив число переменных. Для этого перейдем сначала к новым переменным — составляющим скорости центра тяжести сталкивающихся молекул и составляющим относительной скорости.

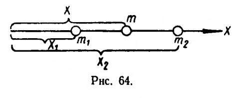


Рис. 64.

Найдем составляющие центры тяжести. Координату центра тяжести по оси X найдем по правилу рычага (рис. 64).

$$(X - X_1)\, m_1 = (X_2 - X)\, m_2, \quad X = \frac{m_1 X_1 + m_2 X_2}{m_1 + m_2}.$$

Обозначим составляющие скорости центра тяжести через u, v, w и определим их, дифференцируя координаты центра тяжести по времени:

$$\left.\begin{aligned}
u &= \frac{m_1 \dfrac{dX_1}{dt} + m_2 \dfrac{dX_2}{dt}}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \\
v &= \frac{m_1 \dfrac{dY_1}{dt} + m_2 \dfrac{dY_2}{dt}}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \\
w &= \frac{m_1 \dfrac{dZ_1}{dt} + m_2 \dfrac{dZ_2}{dt}}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2}
\end{aligned}\right\}. \qquad (II,4)$$

Составляющие относительной скорости обозначим через α, β и γ, причем

$$\alpha = u_1 - u_2, \quad \beta = v_1 - v_2, \quad \gamma = w_1 - w_2.$$

Если c — величина результирующей скорости центра тяжести (не частиц), то

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2, \quad V^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2.$$

Чтобы в показателе экспоненциального множителя формулы (II,3) избавиться от скоростей движения отдельных частиц, заменим их скоростью движения центра тяжести и скоростью относительного движения. Для этого докажем, что суммарная кинетическая энергия двух частиц равна сумме кинетических энергий центра тяжести и кинетической энергии относительного движения, т. е. что

$$\frac{1}{2}\left(m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2\right) = \frac{1}{2}\left[(m_1 + m_2) c^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2\right], \qquad \text{(II,5)}$$

где $\dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \equiv \mu$ называется приведенной массой.

Докажем справедливость уравнения (II,5) для оси X, использовав уравнения (II,4),

$$\frac{1}{2}\left(m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2\right) = \frac{1}{2}\left[\frac{m_1 u_1^2 (m_1 + m_2) + m_2 u_2^2 (m_1 + m_2)}{m_1 + m_2}\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{m_1 u_1^2 + 2 m_1 m_2 u_1 u_2 + m_2^2 u_2^2 + m_1 m_2 u_1^2 - 2 m_1 m_2 u_1 u_2 + m_1 m_2 u_2^2}{m_1 + m_2}\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[(m_1 + m_2)\left(\frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2}\right)^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(u_1 - u_2)^2\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[(m_1 + m_2) u^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\alpha^2\right].$$

Аналогично справедливость уравнения (II,5) можно доказать и для других координатных осей.

Перейдем теперь от координат u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2 к координатам u, v, w, α, β, γ. В формуле (II,3) выражения du_1du_2, dv_1dv_2, dw_1dw_2 представляют собой элементы площадей. Из математики известно, что элемент площади $dYdX$ в одной системе координат, вообще говоря, не равен элементу площади в другой системе координат. Если от координат X, Y переходят к координатам S и t, причем $X = f(S, t)$, то элемент площади в старой системе координат равен элементу площади в новой системе координат, помноженному на функциональный определитель (якобиан), составленный из частных производных старых координат по новым

$$dXdY = \left|\frac{\partial X}{\partial S}\frac{\partial Y}{\partial t} - \frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial Y}{\partial S}\right| dSdt.$$

Таким образом,

$$du_1du_2 = \left|\frac{\partial u_1}{\partial \alpha}\frac{\partial u_2}{\partial u} - \frac{\partial u_1}{\partial u}\frac{\partial u_2}{\partial \alpha}\right| du d\alpha.$$

Выразим u_1 и u_2 в функции от u и α

$$u_1 = \alpha + u_2, \; u_2 = u_1 - \alpha.$$

Кроме того, как было показано ранее (см. уравнение (II,4)),

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = (m_1 + m_2) u.$$

Следовательно,

$$u_1 = \frac{u (m_1 + m_2) - m_2 (u_1 - \alpha)}{m_1},$$

откуда

$$u_1 = \frac{u(m_1 + m_2) + m_2\alpha}{m_1 + m_2}$$

и

$$u_2 = u_1 - \alpha = \frac{u(m_1 + m_2) - m_1\alpha}{m_1 + m_2}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial u_1}{\partial \alpha} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad \frac{\partial u_1}{\partial u} = 1, \quad \frac{\partial u_2}{\partial \alpha} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial u} = 1.$$

Подставляя производные в якобиан, находим значение определителя

$$|D| = \left| \frac{m_2}{m_1 + m_2} - \left(- \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \right| = 1.$$

Следовательно,

$$du_1 du_2 = du d\alpha, \; dv_1 dv_2 = dv d\beta, \quad dw_1 dw_2 = dw d\gamma.$$

Заменив в формуле (II,3) произведения $dud\alpha$, $dvd\beta$, $dwd\gamma$ и использовав уравнение (II,5), получим число столкновений в единицу времени в единице объема, когда составляющие скорости центра тяжести сталкивающихся частиц лежат в интервале u, $u + du$; v, $v + dv$; w, $w + dw$, компоненты относительной скорости заключены в пределах α, $\alpha + d\alpha$; β, $\beta + d\beta$; γ, $\gamma + d\gamma$, а угол между линией центров сталкивающихся частиц и относительной скоростью заключен в интервале θ, $\theta + d\theta$. В этом случае число столкновений равно

$$dz = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}} \frac{(m_1m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2+\mu V^2}{2kT}} 2\pi r_{12}^2 V \sin\theta \cos\theta d\theta du dv dw d\alpha d\beta d\gamma. \qquad (II,6)$$

В формуле (II,6) частота столкновений зависит от направления скорости движения центра тяжести и направления скорости относительного движения. Иными словами, величины c и V являются векторными величинами, так как заданы составляющие этих скоростей (α, β, γ, u, v, w). Чтобы проинтегрировать выражение (II,6) по всем возможным направлениям скорости центра тяжести (т. е. по $dudvdw$) и по всем возможным направлениям относительной скорости (по $d\alpha d\beta d\gamma$), нужно снять ограничение, налагаемое наличием в формуле (II,6) векторных величин. Чтобы избавиться от этого ограничения (интегрировать только по величине, но не по направлению), перейдем к сферическим полярным координатам, введя телесные углы Ω для c и ω для V.

Телесным углом, как известно, называется часть пространства, заключенная внутри конуса. Мерой угла на плоскости является отношение дуги окружности, ограниченной сторонами угла, к радиусу. Единицей измерения угла является радиан, т. е. центральный угол окружности, опирающийся на дугу, по длине равную радиусу.

Аналогично мерой телесного угла служит отношение части поверхности сферы, заключенной внутри конуса, к квадрату радиуса

$$\omega = \frac{s}{r^2}.$$

Единицей измерения телесного угла является соответственно стерадиан: телесный угол, вырезающий из сферы с радиусом, равным единице, поверхность, равную единице. Для всей сферы величина телесного угла равна

$$\frac{4\pi r^2}{r^2} = 4\pi.$$

Из определения телесного угла следует, что элемент поверхности, выраженный при помощи телесного угла,

$$ds = r^2 d\omega,$$

элемента объема

$$dsdr = r^2drd\omega.$$

В формуле (II,6) произведения $dudvdw$ и $d\alpha d\beta d\gamma$ представляют собой элементы объема. Введя телесные углы Ω и ω, получим для этих элементов объема выражения

$$dudvdw = c^2dcd\Omega, \quad d\alpha d\beta d\gamma = V^2dVd\omega.$$

Угол θ между направлением скорости относительного движения $\bar{V}$ и линией центров при столкновении не зависит от направлений $\bar{c}$ и $\bar{V}$. Тем самым, введение телесных углов Ω и ω снимает ограничения относительно направлений $\bar{c}$ и $\bar{V}$. Введя телесные углы в формулу (II,6), получим

$$dz = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}} \frac{(m_1m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2+\mu V^2}{2kT}} 2\pi r_{12}^2 V^3 \sin\theta\cos\theta c^2 dVdcd\theta d\Omega d\omega.$$

Интегрирование этого выражения по всем возможным значениям телесных углов дает число столкновений вне зависимости от направлений скорости относительного движения и скорости движения центра тяжести

$$\int_0^{4\pi}\int_0^{4\pi} d\Omega d\omega = 4\pi 4\pi = 16\pi^2.$$

Таким образом, число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых величина скорости движения центра тяжести сталкивающихся частиц заключена в пределах c, $c + dc$, величина относительной скорости в пределах V, $V + dV$, а угол между направлением относительной скорости и линией центров в интервале θ, $\theta + d\theta$, равна

$$dz = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}} \frac{(m_1m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2+\mu V^2}{2kT}} 32\pi^3 r_{12}^2 V^3c^2 \sin\theta\cos\theta dcdVd\theta. \quad (II,7)$$

Проинтегрировав выражение (II,7) по всем возможным значениям скоростей c, V и величин угла θ, получим общее число столкновений в единице объема за единицу времени. Сначала проведем интегрирование по всем возможным значениям скорости движения центра тяжести. Найдем интеграл

$$I = \int_0^\infty e^{-\frac{(m_1+m_2)c^2}{2kT}} c^2dc.$$

(Остальные величины в формуле (II,7) не зависят от c.) Заменим

$$\frac{(m_1 + m_2)c^2}{2kT} = x = \alpha c^2, \quad dx = 2\alpha cdc,$$

тогда

$$dc = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{1}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx,$$

$$I = \int_0^\infty e^{-x}\frac{x}{\alpha}\frac{1}{2}\alpha^{-\frac{1}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{2}{3}}\int_0^\infty e^{-x}x^{\frac{1}{2}}dx.$$

Интеграл типа

$$\int_0^\infty x^{z-1}e^{-x}dx = \Gamma(z)$$

(для $z>0$) называется интегралом Эйлера второго рода, или гамма-функцией.

Основное свойство гамма-функции состоит в том, что

$$\Gamma(z+n) = (z+n-1)(z+n-2)\ldots(z+1)\,z\Gamma(z),$$

где n — целое положительное число. Поэтому достаточно знать величину гамма-функции в промежутке от 0 до 1. Сами значения гамма-функций находятся по таблицам, в частности

$$\Gamma(2) = \Gamma(1) = 1,$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Следовательно,

$$I = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{3}{2}}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{4}\alpha^{-\frac{3}{2}}\sqrt{\pi} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2kT}{m_1+m_2}\right)^{3/2}.$$

Подставив результат интегрирования в формулу (II,7), найдем число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых величина относительной скорости движения частиц лежит в пределах $V,\ V+dV$, а угол между нею и линией центров заключен в интервале $\theta,\ \theta+d\theta$

$$dz = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}}\, 8\pi^2 r_{12}^2 V^3 \sin\theta\cos\theta\, dV d\theta. \qquad \text{(II,8)}$$

Найдем теперь число столкновений при любых значениях угла θ. Угол θ может меняться при столкновениях в пределах от 0 до $\frac{\pi}{2}$ (рис. 65), так как столкновения в положениях *1* и *2* равноценны

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta\, d\theta = \left|\frac{\sin^2\theta}{2}\right|_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{2}.$$

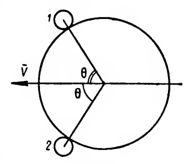


Рис. 65.

Следовательно, число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых относительная скорость заключена в интервале $V,\ V+dV$, равно

$$dz = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}}\, 4\pi^2 r_{12}^2 V^3 dV. \qquad \text{(II,9)}$$

Чтобы учесть столкновения при всех возможных значениях скорости относительного движения, произведем замену переменных в выражении (II,9), введя кинетическую энергию относительного движения

$$\varepsilon = \frac{\mu V^2}{2}, \quad \varepsilon d\varepsilon = \frac{\mu^2 V^3}{2}\, dV.$$

После подстановки в формулу (II,9) получим

$$dz = 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, r_{12}^2 \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}. \qquad \text{(II,10)}$$

Формула (II,10) дает число столкновений в единицу времени в единице объема, у которых кинетическая энергия относительного движения заключена в интервале $\varepsilon,\ \varepsilon+d\varepsilon$. Проинтегрировав это выражение по всем возмож-

ным значениям энергии, т. е. от 0 до ∞, найдем общее число столкновений частиц газа в единице объема в единицу времени

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT} \frac{d\varepsilon}{kT} = \Gamma(2) = 1.$$

Общее число столкновений частиц газа с учетом только поступательного движения в единице объема в единицу времени равно

$$z = 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}} r_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}. \qquad (II,11)$$

Число столкновений частиц газа, для которых кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышает заданную величину

Расчет числа активных столкновений представляет собой вычисление числа таких столкновений частиц газа, для которых кинетическая энергия сталкивающихся частиц равна или превышает заданное значение. При этом следует рассмотреть два типа столкновений:

а) столкновения, при которых вся кинетическая энергия сталкивающихся частиц больше энергии активации,

б) столкновения, при которых составляющая кинетической энергии вдоль линии центров превышает заданное значение.

Какие именно из этих двух типов столкновений следует считать „активными", можно решить путем сопоставления расчетов с экспериментальными данными.

Число столкновений, у которых вся кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышает заданное значение. Чтобы найти число столкновений, у которых вся кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышает некоторое значение ε_*, необходимо проинтегрировать выражение (II,10) от ε_* до ∞. Так как переменной интегрирования является не ε, а $\frac{\varepsilon}{kT}$, то пределы интегрирования будут $\frac{\varepsilon_*}{kT}$ и ∞

$$I = z\int_{\frac{\varepsilon^*}{kT}}^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT} = z\left(\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT} - \int_0^{\frac{\varepsilon_*}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}\right) =$$

$$= z\left(1 - \int_0^{\frac{\varepsilon_*}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}\right).$$

Последний интеграл находим, интегрируя по частям. Положив $x = \frac{\varepsilon}{kT}$, находим

$$\int e^{-x} x dx = -\int x de^{-x} = -(xe^{-x} + e^{-x}) = -e^{-x}(x+1),$$

следовательно,

$$\int_0^{\frac{\varepsilon^*}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT} = -\left| e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\left(\frac{\varepsilon}{kT}+1\right)\right|_0^{\frac{\varepsilon^*}{kT}} = -\left[e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}\left(\frac{\varepsilon_*}{kT}+1\right)\right].$$

Подставив значение интеграла в исходное выражение, найдем число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых полная кинетическая энергия сталкивающихся частиц превышает или равна энергии активации ε_*

$$I = ze^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}\left(\frac{\varepsilon_*}{kT}+1\right). \qquad (II,12)$$

Число столкновений, для которых составляющая кинетической энергии сталкивающихся частиц вдоль линии центров превышает заданное значение. Обозначим компоненту относительной скорости вдоль линии центров сталкивающихся частиц через R. Для того чтобы R превышало заданное значение R_*, необходимо выполнение следующих условий (рис. 66):

$$V > R_*, \quad 1 > \cos\theta > \frac{R_*}{V}.$$

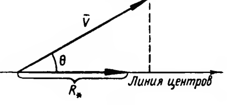


Рис. 66.

Число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых составляющая кинетической энергии вдоль линии центров равна или превышает некоторое минимально-необходимое значение ε^*, т. е. составляющая относительной скорости вдоль линии центров равна или превышает заданное значение R_*, можно найти, проинтегрировав выражение (II,8). Пределы интегрирования определяются из условий

$$R_* \leqslant V \leqslant \infty, \ \frac{R_*}{V} \leqslant \cos\theta \leqslant 1.$$

Сначала найдем число столкновений для всех значений углов

$$\int_0^{\arccos\frac{R^*}{V}} \sin\theta\cos\theta d\theta = \int_{\frac{R^*}{V}}^{1} \cos\theta d\cos\theta = \left|\frac{\cos^2\theta}{2}\right|_{\frac{R_*}{V}}^{1} = \frac{1}{2}\left(1-\frac{R_*^2}{V^2}\right).$$

Подставив результат интегрирования в (II,8) и интегрируя по V, получим

$$\int_{R_*}^{\infty} \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} 4\pi^2 r_{12}^2 V^3\left(1-\frac{R_*^2}{V^2}\right)dV =$$

$$= \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi^2 r_{12}^2 \left(\int_{R_*}^{\infty} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} V^3 dV - \int_{R_*}^{\infty} e^{-\frac{\mu V^2}{2kT}} V dV\right).$$

Обозначим последние интегралы через I_1 и I_2. Введем вспомогательную переменную

$$x = \alpha V^2,$$

где

$$\alpha = \frac{\mu}{2kT}, \quad dx = 2\alpha V dV, \ V^2 = \frac{x}{\alpha}, \quad V dV = \frac{dx}{2\alpha}, \quad V^3 dV = \frac{x dx}{2\alpha^2}.$$

Определим пределы интегрирования.

При изменении V от R_* до ∞ x меняется от αR_*^2 до ∞, следовательно,

$$I_1 = \frac{1}{2\alpha^2}\int\limits_{\alpha R_*^2}^{\infty} e^{-x} x dx = \frac{R_*^2}{2\alpha} e^{-\alpha R_*^2} + \frac{1}{2\alpha^2} e^{-\alpha R_*^2},$$

$$I_2 = \frac{R_*^2}{2\alpha}\int\limits_{\alpha R_*^2}^{\infty} e^{-x} dx = \frac{R_*^2}{2\alpha} e^{-\alpha R_*^2},$$

$$I_1 - I_2 = \frac{1}{2\alpha^2} e^{-\alpha R_*^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 e^{-\frac{\mu R_*^2}{2kT}}.$$

Подставив значения интегралов в исходное выражение, получим число столкновений в единице объема за единицу времени, для которых составляющая кинетической энергии вдоль линии центров сталкивающихся частиц равна или больше заданного значения ε_*. Число таких столкновений равно:

$$\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi^2 r_{12}^2 \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\mu R_*^2}{2kT}} =$$

$$= 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}}\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} r_{12}^2 e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}} = z e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}. \qquad \text{(II,13)}$$

Здесь z — общее число столкновений частиц газа.

III. ЭНЕРГИЯ ВНУТРЕННИХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ

Найдем, чему равна вероятность для одной молекулы иметь внутреннюю энергию свыше некоторого значения ε_v^*. Чтобы найти выражение для энергии внутренних колебаний, будем считать, что каждому внутреннему колебанию отвечает линейный гармонический осциллятор с характеристической частотой ν. Колебательная энергия линейного гармонического осциллятора, согласно квантовой механике, равна

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

где n — квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2 и т. д.

Согласно закону распределения Максвелла—Больцмана, доля частиц (вероятность для частицы), находящихся на данном энергетическом уровне, равна $e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}$. Функция состояния, характеризующая распределение по энергетическим уровням для осциллятора, будет равна

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} = e^{-\frac{\left(0+\frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}} + e^{-\frac{\left(1+\frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}} + \ldots =$$

$$= e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \ldots\right) = e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1},$$

так как сумма, стоящая в скобках, представляет собой бесконечную геометрическую прогрессию вида $1 + x + x^2 + \ldots$ При $x < 1$ сумма членов прогрессии равна $\frac{1}{1-x}$.

Примем условно за нуль энергии энергию низшего квантового состояния ($n = 0$)

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu = 0,$$

тогда

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}. \qquad \text{(III,1)}$$

Плотность вероятности вибратора, т. е. доля времени, в течение которого осциллятор имеет энергию ε_v по отношению к энергии самого низшего состояния, будет равна

$$\rho_v = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}} = e^{-\frac{nh\nu}{kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$

Рассмотрим три случая колебаний:

1) если температуры низкие ($h\nu \gg kT$), то

$$\rho_v \approx 0 \cdot 1 = 0.$$

При низких температурах величина ρ_v очень мала, т. е. можно считать, что в молекуле отсутствуют внутренние колебания;

2) если температуры высокие ($h\nu \ll kT$), то $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ разлагается в ряд

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT} \quad \text{и} \quad \rho_v = \frac{h\nu}{kT} e^{-\frac{nh\nu}{kT}},$$

полученное выражение справедливо для колебаний, подчиняющихся законам классической статистической физики;

3) если $\frac{h\nu}{kT} \approx 1$, т. е. $h\nu$ и kT одного порядка, то следует применять квантовую статистику. Однако затруднения, связанные с применением квантовой статистики, можно обойти, если предположить, что молекула представляет совокупность невозбужденных и классических осцилляторов. Приближенно можно считать, что в реальной молекуле имеется часть осцилляторов, ведущих себя так, как если бы температура была очень мала, и часть осцилляторов, колеблющихся по законам, справедливым для очень высоких температур. К первой группе осцилляторов можно отнести все вибраторы с $h\nu < kT$, ко второй — с $h\nu > kT$.

Если число атомов в молекуле равно m, то у нелинейных молекул на колебательное движение приходится $3m - 6$ степеней свободы (6 на поступательное и вращательное движение молекулы), у линейных $3m - 5$ (3 поступательных и 2 вращательных степени свободы молекулы). Следовательно, в молекуле будет $3m - 6\,(5)$ независимых перемещений атомов друг относительно друга. Будем считать, что часть вибраторов находится в возбужденном состоянии, обладая классическими степенями свободы, часть совсем не колеблется.

Пусть число классических вибраторов в молекуле равно S. Тогда число невозбужденных осцилляторов равно $3m - 6\,(5) - S$. Часть времени, в течение которого осциллятор обладает энергией в интервале $nh\nu$ и $(n + dn)\,h\nu$, т. е. вероятность классического осциллятора иметь энергию в этом интервале, равна

$$\rho_v = \frac{h\nu}{kT} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}\, dn.$$

Обозначим энергию вибратора через $\varepsilon = nh\nu$, $d\varepsilon = h\nu dn$. Вероятность вибратора иметь энергию, заключенную в интервале ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, равна

$$\rho_v dn = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\varepsilon}{kT}.$$

Если осцилляторов S, то вероятность того, что они одновременно имеют энергию в интервалах $\varepsilon_1, \varepsilon_1 + d\varepsilon_1; \varepsilon_2, \varepsilon_2 + d\varepsilon_2 \ldots \varepsilon_S, \varepsilon_S + d\varepsilon_S$, будет выражаться произведением вероятностей для отдельных осцилляторов и окажется равной

$$dW = (kT)^{-S} e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots \varepsilon_S}{kT}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \ldots d\varepsilon_S. \quad \text{(III,2)}$$

Обозначим суммарную вибрационную энергию молекулы через ε_v, причем

$$\varepsilon_v = \sum_{i=1}^{S} \varepsilon_i, \quad d\varepsilon_v = \sum_{i=1}^{S} d\varepsilon_i.$$

Что определить вероятность (долю времени) того, что молекула имеет суммарную вибрационную энергию в интервале ε_v, $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$, нужно проинтегрировать выражение (III,2) по всем возможным в этом интервале значениям энергии отдельных осцилляторов, т. е. в пределах от ε_v до $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$. Из этого условия следует, что

$$\varepsilon_v \leqslant \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots \varepsilon_S \leqslant \varepsilon_v + d\varepsilon_v \quad \text{(III,3)}$$

могут принимать любые значения, но только такие, чтобы выполнялось неравенство (III,3), определяющее пределы интегрирования.

Ограничение пределами интегрирования — наличие неравенства (III,3) — уменьшает на единицу число независимых переменных. Если ε_{l-1} меняются независимо, то ε_l может принимать не любые значения, а только такие, которые удовлетворяют неравенству (III,3). Поэтому кратность интеграла должна быть не S, а $S - 1$. Чтобы найти время, в течение которого молекула, состоящая из S осцилляторов, имеет суммарную энергию внутренних колебаний в пределах ε_v и $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$, требуется взять интеграл $S - 1$ кратности от выражения (III,2), т. е найти, чему равно

$$(kT)^{-S} \int \overset{(S-1)}{\underset{\varepsilon_v < \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots \varepsilon_S < \varepsilon_v + d\varepsilon_v}{\cdots\cdots\cdots}} \int d\varepsilon_1 \, d\varepsilon_2 \ldots d\varepsilon_S. \quad \text{(III,4)}$$

Результат интегрирования должен дать вероятность того, что молекула будет иметь суммарную вибрационную энергию, заключенную в пределах ε_v и $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$. Следовательно, после интегрирования должно получиться дифференциальное выражение.

Чтобы произвести интегрирование, рассмотрим, что собою математически представляет выражение (III,4). Предположим, что $S = 2$, тогда

$$\varepsilon_v = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad d\varepsilon_v = d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2,$$

причем

$$\varepsilon_v \leqslant \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_v + d\varepsilon_v.$$

Значения энергий отдельных осцилляторов ε_1 и ε_2 — величины существенно положительные. В этом случае область интегрирования можно представить как площадь, заключенную между двумя окружностями с радиусами $\sqrt{\varepsilon_v}$ и $\sqrt{\varepsilon_v + d\varepsilon_v}$ (рис. 67) Уравнение этих окружностей

$$(\sqrt{\varepsilon_1})^2 + (\sqrt{\varepsilon_2})^2 = (\sqrt{\varepsilon_v})^2, \quad (\sqrt{\varepsilon_1 + d\varepsilon_1})^2 + (\sqrt{\varepsilon_2 + d\varepsilon_2})^2 = (\sqrt{\varepsilon_v + d\varepsilon_v})^2.$$

Область интегрирования заключена только в положительном квадрате.

Для $S = 2$ формула (III,4) принимает вид

$$dw_2 = (kT)^{-S} \int\limits_{\varepsilon_v < \varepsilon_1 + \varepsilon_2 < \varepsilon_v + d\varepsilon_v} e^{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2. \quad \text{(III,5)}$$

Чтобы найти значение интеграла, преобразуем координаты

$$\varepsilon_v = [\cos^2\alpha + \cos^2(90-\alpha)]\,\varepsilon_v = (l_1^2 + l_2^2)\,\varepsilon_v = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Здесь l_1 и l_2 — направляющие косинусы, т. е. косинусы углов с координатными осями. Отсюда $\varepsilon_1 = l_1^2\varepsilon_v$, $\varepsilon_2 = l_2^2\varepsilon_v$.

Физический смысл введения направляющих косинусов состоит в том, что они показывают соотношения между энергиями отдельных осцилляторов и энергией молекулы

$$l_1^2 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_v}, \quad l_2^2 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_v}, \quad \frac{l_1^2}{l_2^2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

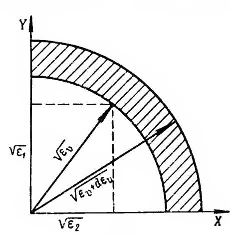


Рис. 67.

Величина l_1^2 дает долю энергии данного осциллятора от энергии всей молекулы.

Величина направляющих косинусов не зависит непосредственно от суммарной энергии молекулы. При одном и том же значении ε_v (см. рис. 67), l_1 и l_2 могут принимать различные значения, удовлетворяющие условию $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{l_1^2}{l_2^2}$, т. е. $l_1^2 + l_2^2 = 1$. Значения величины направляющих косинусов зависят от соотношения между энергиями отдельных осцилляторов, но не от величины ε_v. Направляющие косинусы связаны с энергией молекулы только равенством ε_v суммы их квадратов, поэтому при наличии двух осцилляторов величина l_2 уже не зависит от ε_v. Выберем в качестве новых координат (новых независимых переменных) l_1 и ε_v.

В интеграле (III,5) произведения $d\varepsilon_1 d\varepsilon_2$ выразим через новые переменные dl_1 и $d\varepsilon_v$

$$d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 = \Delta_2 dl_1 d\varepsilon_v.$$

Здесь Δ_2 — функциональный определитель (якобиан) второго порядка, составленный из частных производных старых переменных по новым,

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial l_1} & \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\varepsilon_v} \\ \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial l_1} & \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\varepsilon_v} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_v 2l_1, & l_1^2 \\ -\varepsilon_v 2l_1, & 1 - l_1^2 \end{vmatrix} = 2\varepsilon_v D_2,$$

так как

$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial l_1} = \varepsilon_v 2l_1, \quad \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\varepsilon_v} = l_1^2, \quad \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial l_1} = -2l_1\varepsilon_v, \quad \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\varepsilon_v} = 1 - l_1^2.$$

D_2 — определитель, не включающий ε_v, а зависящий только от l_1. Поэтому

$$(kT)^{-2}\int e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{kT}}\,d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 = (kT)^{-2}\int e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}\,2\varepsilon_v D_2 dl_1 d\varepsilon_v. \qquad \text{(III,6)}$$

Прн $S = 3$ область интегрнрования представляет собой сферический слой между двумя сферами с радиусами $\sqrt{\varepsilon_v}$ и $\sqrt{\varepsilon_v + d\varepsilon_v}$, причем

$$(\sqrt{\varepsilon_v})^2 = (\sqrt{\varepsilon_1})^2 + (\sqrt{\varepsilon_2})^2 + (\sqrt{\varepsilon_3})^2,$$
$$(\sqrt{\varepsilon_v + d\varepsilon_v})^2 = (\sqrt{\varepsilon_1 + d\varepsilon_1})^2 + (\sqrt{\varepsilon_2 + d\varepsilon_2})^2 + (\sqrt{\varepsilon_3 + d\varepsilon_3})^2.$$

Введем направляющие косинусы l_1, l_2 и l_3:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1.$$

Примем за переменные вместо ε_1, ε_2, ε_3 величины l_1, l_2 и ε_v. Величины l_1 и l_2 не зависят от ε_v и могут быть различными при одном и том же значении ε_v. При переходе к новым переменным нужно найти значение объема $d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3$ в новых координатах

$$d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = \Delta_3 dl_1 dl_2 d\varepsilon_v.$$

Здесь Δ_3 — функциональный определитель третьего порядка

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial l_1} & \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial l_2} & \frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\varepsilon_v} \\ \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial l_1} & \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial l_2} & \frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\varepsilon_v} \\ \frac{\partial\varepsilon_3}{\partial l_1} & \frac{\partial\varepsilon_3}{\partial l_2} & \frac{\partial\varepsilon_3}{\partial\varepsilon_v} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2l_1\varepsilon_v, & -2l_2\varepsilon_v, & l_1^2 \\ -2l_1\varepsilon_v, & 2l_2\varepsilon_v, & l_2^2 \\ -2l_1\varepsilon_v, & -2l_2\varepsilon_v, & 1 - l_1^2 - l_2^2 \end{vmatrix} = (2\varepsilon_v)^2 D_3,$$

где D_3 — определитель третьего порядка, не зависящий от ε_v.

Значения частных производных находятся из соотношений

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_v l_1^2, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_v l_2^2,$$
$$\varepsilon_3 = \varepsilon_v l_3^2 = \varepsilon_v (1 - l_1^2 - l_2^2).$$

С учетом изложенного

$$d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 = (2\varepsilon_v)^2 D_3 dl_1 dl_2 d\varepsilon_v,$$

отсюда

$$(kT)^{-3} \iint e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3}{kT}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 =$$
$$= (kT)^{-3} \iint e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} (2\varepsilon_v)^2 D_3 dl_1 dl_2 d\varepsilon_v. \qquad \text{(III,7)}$$

При S переменных область интегрирования можно рассматривать как аналитическое выражение гиперсферического слоя в S-мерном пространстве, заключенного между гиперсферами с радиусами $\sqrt{\varepsilon_v}$ и $\sqrt{\varepsilon_v + d\varepsilon_v}$. Толщина этого слоя равна

$$d(\sqrt{\varepsilon_v}) = \frac{d\varepsilon_v}{2\sqrt{\varepsilon_v}},$$

и расположен он только в положительном квадрате.

В выражении (III,4) перейдем от переменных $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_S$ к переменным $\varepsilon_v, l_1, l_2 \dots l_{S-1}$

$$d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_S = (2\varepsilon_v)^{S-1} D_S\, dl_1 dl_2 \dots dl_{S-1} d\varepsilon_v,$$

где D_S — определитель порядка S, составленный из величин l_i направляющих косинусов. Величина i принимает значения от 1 до $S - 1$, и D_S не за-

висит от ε_v. Подставим полученное выражеине в формулу (III,4). Вероятность того, что молекула, состоящая из S осцилляторов, будет иметь энергию в интервале ε_v и $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$, выразится тогда интегралом

$$I = (kT)^{-S} \int \underset{\varepsilon_v < \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \varepsilon_S < \varepsilon_v + d\varepsilon_v}{\overset{(S-1)}{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}} \int (2\varepsilon_v)^{S-1} d\varepsilon_v D_S \prod_{l=1}^{S-1} dl_l, \qquad \text{(III,8)}$$

где $i = 1, 2 \dots S - 1$.

Прн интегрироваиии этого выражеиия S раз по всем возможиым значеииям эиергии ε_v от 0 до ∞ получим едииицу. Интегрироваине по всем возможиым значеиням энергии осцилляторов есть условне нормировки — вероятиость того, что молекула обладает какой-либо величиной энергии от 0 до ∞. Сдедовательио,

$$(kT)^{-S} \int \cdot \overset{\infty}{\underset{0}{(S)}} \cdot \int e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} (2\varepsilon_v)^{S-1} d\varepsilon_v D_S \prod_{l=1}^{S-1} dl_l = 1. \qquad \text{(III,9)}$$

Каждый из двух интегралов (III,8) и (III,9) состонт нз миожителей, зависящих или только от суммариой величииы вибрациоиной энергии молекулы ε_v или же от иапраляющих косинусов, иезависящих от ε_v. Поэтому значеиие нитеграла I можио записать следующим образом:

$$I = \frac{I}{1} \frac{(kT)^{-S} (2\varepsilon_v)^{S-1} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} d\varepsilon_v \int \overset{(S-1)}{\cdots} \int D_S \prod_{l=1}^{S-1} dl_l}{(kT)^{-S} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} (2\varepsilon_v)^{S-1} d\varepsilon_v \int \overset{(S-1)}{\cdots} \int D_S \prod_{l=1}^{S-1} dl_l}.$$

Иитеграл в чнслителе распространяется иа $S - 1$-мерный гиперсферический слой, в зиаменателе — на S-мериое пространство.

Сократнв в числителе и зиамеиателе величины, независящие от ε_v, для вероятиости молекулы получим возможиость иметь эиергию внутрениих колебаний, заключениую в интервале ε_v, $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$,

$$I = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \left(\varepsilon_v^{S-1}\right) d\varepsilon_v}{\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \varepsilon_v^{S-1} d\varepsilon_v}.$$

Введем вспомогательиую перемеииую интегрирования $x = \frac{\varepsilon_v}{kT}$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \varepsilon_v^{S-1} d\varepsilon_v = (kT)^S \int_0^\infty e^{-x} x^{S-1} dx = (kT)^S \Gamma(S) = (kT)^S (S-1)!$$

Следовательио, значеиие интеграла I равио

$$I = \frac{1}{(S-1)!} \left(\frac{\varepsilon_v}{kT}\right)^{S-1} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \frac{d\varepsilon_v}{kT}. \qquad \text{(III,10)}$$

Это выражеиие дает вероятность (долю времеии), в течение которого суммарная колебательиая энергия молекулы, содержащей S осцилляторов, заключена в интервале ε_v и $\varepsilon_v + d\varepsilon_v$.

Найдем теперь вероятность того, что суммарная вибрационная энергия молекулы превышает заданное значение ε_v^*. Для этого проинтегрируем по всем возможным значениям энергии от ε_v^* до ∞ правую часть уравнения (III,10). Значение интеграла находится многократным интегрированием по частям. При этом каждый раз под знак дифференциала вводится экспоненциальный член

$$I = \int_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} e^{-x} x^{S-1} dx = -\int_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} x^{S-1} de^{-x} = -\left| e^{-x} x^{S-1} \right|_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} +$$

$$+ (S-1) \int_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} e^{-x} x^{S-2} dx = -\left| e^{-x} x^{S-1} \right|_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} - (S-1) I_1,$$

$$I_1 = -\left| x^{S-2} e^{-x} \right|_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} + (S-2) \int_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} e^{-x} x^{S-3} dx = -\left| x^{S-2} e^{-x} \right|_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} + (S-2) I_2,$$

$$I_{S-1} = \int_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty} e^{-x} dx = -\left| e^{-x} \right|_{\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}^{\infty}.$$

Результат интегрирования после подстановки пределов выразится суммой

$$I = x^{S-1} e^{-x} + (S-1) e^{-x} x^{S-2} + \ldots + (S-1)! e^{-x} =$$
$$= e^{-x} \left[x^{S-1} + (S-1) x^{S-2} + \ldots + (S-1)! \right].$$

Отсюда

$$\frac{I}{(S-1)!} = e^{-x} \left[\frac{x^{S-1}}{(S-1)!} + \frac{x^{S-2}}{(S-2)!} + \ldots + 1 \right].$$

Таким образом, вероятность того, что суммарная колебательная энергия молекулы превышает заданное значение ε_v^*, дается выражением

$$e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}} \sum_{r=0}^{S-1} \frac{1}{r!} \left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT} \right)^r, \qquad \text{(III,11)}$$

r принимает значения 0, 1, 2, ... $S-1$.

Формулу (III,11) можно упростить для тех случаев, когда

$$\varepsilon_v^* \gg rkT, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\varepsilon_v^*}{rkT} \gg 1.$$

В выражении (III,11) отношение каждого последующего члена к предыдущему равно

$$\frac{\frac{1}{r!} \left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT} \right)^r}{\frac{1}{(r-1)!} \left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT} \right)^{r-1}} = \frac{\varepsilon_v^*}{rkT} \gg 1.$$

Следовательно, в сумме каждый последующий член во много раз больше предыдущего, и всеми слагаемыми, кроме последнего, можно пренебречь. Тогда вместо формулы (III,11) получим вероятность для молекулы иметь вибрационную энергию свыше некоторого минимума

$$\frac{1}{(S-1)!}\left(\frac{\varepsilon_v^*}{kT}\right)^{S-1} e^{-\frac{\varepsilon_v^*}{kT}}.$$

IV. ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ

В жидкостях частицы не находятся в свободном поступательном движении, так как силы взаимодействия достаточно велики. Поэтому нужно или доказать применимость следствий теории столкновений к реакциям в жидкой фазе, или заменить теорию столкновений такой теорией, которая бы учитывала специфику жидкого состояния. Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами. Частицы в них совершают сложное колебательно-поступательное движение.

Рассмотрим самый невыгодный случай, когда жидкость наиболее удаляется по своим свойствам от состояния газа, приближаясь к состоянию твердого тела, т. е. когда частицы жидкости совершают почти только колебательное движение. Если выводы теории бинарных соударений окажутся применимыми к таким растворам, то тем более это должно быть справедливо и при учете поступательного движения частиц в жидкости. Поэтому примем, что частицы растворенного вещества в жидкости, равно как и частицы растворителя, совершают колебания около положения равновесия в ячейках, „стенки“ которых образованы соседними частицами. Найдем число столкновений этих частиц, исходя из их колебательного движения.

Предположим, что ячейка, в которой заключена молекула жидкости или растворенного вещества, является областью постоянной потенциальной энергии. В этой ячейке совершает колебания частица с диаметром D_0, причем D_0 приближенно равно диаметру молекулы в газообразном состоянии.

Обозначим среднее расстояние между частицами через D. Найдем, чему равно D, считая ячейки шарообразными, при наиболее плотном заполнении пространства.* В таком случае каждый шар непосредственно соприкасается с 12 соседями. Это соответствует кристаллической структуре куба с центрированными гранями, дающей 74% заполнения всего объема. Из кристаллохимии известно, что расстояние между соседними атомами в этом случае равно

$$D = \sqrt{2}\sqrt[3]{\frac{V}{2N}},$$

где V — макроскопический объем, N — число частиц в нем. Если $V = 1$ *см*^{3} и в этом объеме заключено ν частиц, то

$$D = \sqrt[3]{\frac{1}{2\nu}} \text{ и } \nu D^3 = \sqrt{2}.$$

Расстояние между частицами D больше, чем диаметр молекулы, и является функцией температуры.

Положим $D = D_0 + a$, где a — радиус ячейки, в которой колеблется неимеющая размера молекула (рис. 68 и 69). Будем считать, что молекулы, совершающие колебания в ячейках, подчиняются закону распределения Максвелла — Больцмана. Согласно этому закону, вероятность i-й частицы иметь импульсы в интервале $p_x, p_x + dp_x$; $p_y, p_y + dp_y$; $p_z, p_z + dp_z$ дается выражением

---

* Если теория бинарных соударений окажется применимой к жидким растворам при наиболее плотной упаковке пространства молекулами, то эта теория окажется применимой и во всех остальных случаях.

$$dW_{(p)} = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z.$$

Из статистической физики известно, что при достаточно большом числе частиц N среднее значение величины есть в то же время и наиболее вероят-

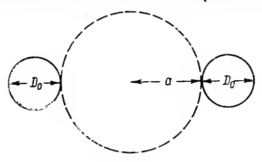


Рис. 68.

ное ее значение. Поэтому вероятность частицы иметь импульсы, заключенные в интервале p_x, $p_x + dp_x$; p_y, $p_y + dp_y$; p_z, $p_z + dp_z$, равна

$$dW_{(p)} = \frac{\overline{n}}{N},$$

где $\overline{n}$ — среднее число молекул, импульсы которых заключены в указанном выше интервале.

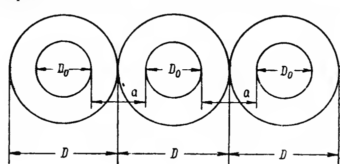


Рис. 69.

Перейдем от распределения по импульсам к распределению по скоростям. Среднее число молекул (мгновенно-среднее), совершающих колебания в ячейках, составляющие скоростей которых заключены в интервале u, $u + du$; v, $v + dv$; w, $w + dw$,

$$\frac{\overline{n}}{N} = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{m^2(u^2+v^2+w^2)}{2mkT}} m^3 du dv dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} du dv dw,$$

так как $p_x = mu$, $p_y = mv$, $p_z = mw$ и результирующая скорость V связана с составляющими уравнением

$$V^2 = u^2 + v^2 + w^2.$$

Найдем среднее число молекул, величина результирующей скорости которых заключена в пределах V, $V+dV$ и которые движутся в направлении, лежащем внутри телесного угла $d\omega$, т. е. перейдем к сферической системе координат. Элемент объема $dudvdw$, выраженный через телесный угол $d\omega$, равен $V^2dVd\omega$ (см. стр. 284). Среднее число молекул, движущихся в данный момент в каждой ячейке радиуса a со скоростью в пределах V, $V+dV$ и в направлении, лежащем внутри телесного угла $d\omega$, равно

$$\overline{dn}_a = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV d\omega.$$

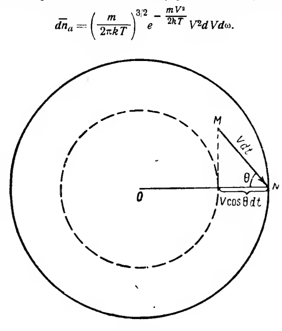


Рис. 70.

Если мы поделим это выражение на величину объема одной ячейки $\frac{4}{3}\pi a^3$, то найдем среднее число молекул в единице объема, движущихся в ячейках радиуса a со скоростью, заключенной в пределах V, $V+dV$, и в направлении, лежащем внутри телесного угла $d\omega$

$$\overline{dn} = \frac{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV d\omega}{\frac{4}{3}\pi a^3}.$$

Определим теперь среднее число столкновений частицы со стенкой ячейки, т. е. с другими частицами. Выразим математически условия столкновения молекулы со стенкой ячейки. Вероятность столкновения частицы со стенкой ячейки зависит как от скорости движения частицы, так и от направления ее движения („к стенке“ или „от стенки“), т. е. определяется величиной скорости V и углом между направлением скорости и нормалью к стенке ячейки (рис. 70), где ON — нормаль, M — местоположение частицы в момент времени t, Vdt — путь частицы за время dt, $V\cos\theta dt$ — расстояние по нормали (от стенки ячейки).

Следовательно, математическим условием столкновения частицы со стенкой ячейки за время dt будет нахождение частицы в какой-либо точке объема бесконечно тонкого шарового слоя толщиной $V \cos \theta dt$. Величина этого объема, равная величине поверхности сферы, умноженной на толщину слоя, т. е. $4\pi a^2 V \cos \theta dt$, и будет количественно характеризовать вероятность столкновения частицы со стенкой ячейки в зависимости от местонахождения частицы в ячейке.

Найдем среднее число столкновений со стенкой ячейки в единицу времени в единице объема молекулы, которая движется со скоростью, заключенной в интервале V, $V + dV$ в направлении телесного угла $d\omega$, причем угол между направлением скорости движения и нормалью к стенке равен θ. Это число столкновений, как вероятность сложного события, равно

$$\frac{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV d\omega 4\pi a^2 V \cos \theta dt}{\frac{4}{3}\pi a^3 dt} =$$

$$= \frac{3}{a}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^3 dV \cos \theta d\omega. \qquad \text{(IV,1)}$$

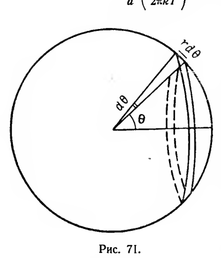


Рис. 71.

В последнем выражении число столкновений зависит от трех переменных V, θ и ω. Уменьшим на единицу число переменных. Для этого выразим телесный угол ω через угол на плоскости θ. При изменении угла на плоскости на величину $d\theta$ телесный угол изменится на величину $d\omega$. Мерой телесного угла является часть поверхности сферы, вырезаемая этим углом, с радиусом, равным единице. При изменении угла на плоскости на величину $d\theta$ на поверхности шара вырезается бесконечно тонкое кольцо $d\omega$, поверхность которого и равна углу $d\omega$. Поверхность кольца можно считать равной поверхности цилиндра высотой $rd\theta$ с радиусом основания $r \sin \theta = \sin \theta$ (рис. 71). Тогда

$$d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta. \qquad \text{(IV,2)}$$

Телесный угол $d\omega$ в выражении (IV,1) заменим его значением из уравнения (IV,2) и вместо скорости введем кинетическую энергию ε, положив

$$\varepsilon = \frac{mV^2}{2}, \quad d\varepsilon = mVdV.$$

Число столкновений данной молекулы со стенкой ячейки в единице объема за единицу времени при условии, что полная кинетическая энергия молекулы заключена в пределах ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, а угол между направлением скорости движения и нормалью к стенке в интервале θ, $\theta + d\theta$, составит

$$dz = \frac{3}{a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\varepsilon}{kT} \frac{d\varepsilon}{kT} \sin \theta \cos \theta d\theta. \qquad \text{(IV,3)}$$

Общее число столкновений молекулы со стенкой ячейки в единицу времени в единице объема можно найти, учитывая столкновения со всеми возмож-

ными значениями энергии ε (от 0 до ∞) и под всеми возможными углами $\left(\text{от } 0 \text{ до } \frac{\pi}{2}\right)$.

Таким образом, число столкновений молекулы со стенками ячейки в единице объема за единицу времени равно

$$\frac{3}{a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}\int_{0}^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta\cos\theta d\theta =$$

$$= \frac{3}{a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}\cdot 1\cdot\frac{1}{2} = \frac{3}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} = z'. \qquad \text{(IV,4)}$$

Формула (IV,4) дает число столкновений одной движущейся молекулы с неподвижной ячейкой. На самом деле стенки ячейки, состоящие из соседних молекул, также находятся в движении, и каждая молекула, образующая стенку ячейки, также испытывает столкновения с соседними молекулами.

Найдем число столкновений молекул друг с другом в идеальном растворе, содержащем в единице объема ν молекул, из которых ν_1 молекул первого сорта и ν_2 — второго. Доля тех столкновений (от общего числа), которые испытывают молекулы второго сорта, сталкиваясь с частицами первого сорта, равна $\frac{\nu_1}{\nu}$. Аналогично доля столкновений молекул первого сорта с молекулами второго сорта равна $\frac{\nu_2}{\nu}$. Каждая молекула первого сорта столкнется в единицу времени со стенкой ячейки z' раз. Из этих столкновений $\frac{\nu_2}{\nu}$ придется на долю столкновений с молекулами второго сорта. Молекулы первого сорта столкнутся с молекулами второго сорта $\nu_1\frac{\nu_2}{\nu}z'$ раз.

Следовательно, в единице объема за единицу времени молекулы первого сорта, движущиеся в своих ячейках, столкнутся с неподвижными молекулами второго сорта z_{1-2} раз, причем

$$z_{1-2} = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu}\frac{3}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi m_1}\right)^{1/2}.$$

Молекулы второго сорта, двигаясь в своих ячейках, стенки которых составляют неподвижные молекулы первого сорта, столкнутся с ними z_{2-1} раз, причем

$$z_{2-1} = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu}\left(\frac{2kT}{\pi m_2}\right)^{1/2}.$$

На самом деле движутся одновременно все молекулы и первого и второго сортов.

Формула, описывающая столкновения всех молекул, должна быть симметричной по отношению к молекулам первого и второго сортов и должна учитывать все столкновения. Если бы сначала двигались только молекулы первого сорта, а в следующий момент времени только молекулы второго сорта, то общее число столкновений равнялось бы сумме столкновений частиц обоих сортов

$$z = z_{2-1} + z_{1-2}. \qquad \text{(IV,5)}$$

Так как в любой момент времени движутся одновременно и те и другие, то более правильным будет считать среднее число столкновений равным

$$z = \sqrt{z_{1-2}^2 + z_{2-1}^2}. \qquad \text{(IV,6)}$$

Тогда введя коэффициент симметрии σ_{12}, чтобы дважды не учитывать столкновения одного и того же типа, для общего числа столкновений в жидкости получим

$$z = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu\sigma_{12}} \frac{3}{2a} \left(\frac{2kT}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{1/2} = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu\sigma_{12}} \frac{3}{2a} \left(\frac{2kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}. \quad (IV,7)$$

Если учесть, что $\frac{1}{\nu} = \frac{D^3}{\sqrt{2}}$, уравнение (IV,7) можно представить в следующем виде:

$$z = \frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}} \frac{3D^3}{2^{3/2}a} \left(\frac{2kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = 2\frac{\nu_1\nu_2}{\sigma_{12}\pi} \frac{3D^3}{2^{5/2}a} \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}. \quad (IV,8)$$

Сопоставим выражение для общего числа столкновений в жидкости (IV,8) с формулой общего числа столкновений в газах (II,11). Сопоставление показывает, что вид зависимости общего числа столкновений в обоих случаях одинаков, за исключением того, что роль радиуса наибольшего сближения в жидкостях выполняет более сложная величина, равная $\sqrt{\frac{3D^3}{2^{5/2}\pi a}}$. Можно рассматривать эту величину как эффективный диаметр столкновения $D_{эф}$, положив

$$D_{эф}^2 = \frac{3D^3}{2^{5/2}\pi a}. \quad (IV,9)$$

Покажем, что совпадение уравнений (IV,8) и (II,11) не является чисто формальным. Если эффективный диаметр столкновения в жидкой фазе равен диаметру частицы в газообразной фазе, то при переходе от жидкостей к газам уравнение (IV,8) должно превратиться в (II,11). В том случае, если $D_{эф} = D$, из уравнения (IV,9) следует, что в жидкой фазе $\frac{a}{D} = \frac{1}{6}$. Отношение величины $\frac{a}{D}$ можно найти из величины молекулярного и молярного объема жидкости для грамм-молекулы. Так, например, для воды собственный объем грамм-молекулы, определенный по константе в уравнении Ван-дер-Ваальса, равен $\frac{4}{3}\pi N\left(\frac{D_0}{2}\right)^3 = 7{,}63$ *см*³. Расстояние между молекулами D можно определить из величины молярного объема, считая этот объем заполненным шарами с наиболее плотной упаковкой (74% заполнения объема).

Для воды молярный объем равен

$$\frac{\frac{4}{3}\pi N\left(\frac{D}{2}\right)^3 100}{74} = 18\,см^3.$$

Отсюда

$$\frac{a}{D} = \frac{D - D_0}{D} = \frac{\sqrt[3]{13{,}3} - \sqrt[3]{7{,}6}}{\sqrt[3]{13{,}3}} = \frac{1}{6}.$$

Для H-гексана и метилового спирта аналогичный расчет дает

$$\frac{a}{D} = \frac{1}{4}.$$

Учитывая приблизительный характер расчета (например, утверждение о наиболее плотной упаковке частиц в жидкой фазе), можно считать, что эффективный диаметр столкновения действительно соответствует газокинетическому диаметру r_{12}. В газах „геометрия столкновения" зависит только от

размеров самих частиц, в жидкостях—также и от расстояния между частицами, связанного с наличием силовых полей — сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому эффективный диаметр столкновения в жидкостях является сложной функцией как самих размеров молекул, так и расстояний между ними и приближенно равен расстоянию между центрами частиц при наиболее плотной их упаковке. В газах наименьшее расстояние между центрами частиц равно $r_{12} = D_0$. В жидкостях расстояние наибольшего сближения между центрами частиц равно D. Поэтому в жидкостях $D_{эф} = D$, в газах $D_{эф} = r_{12}$.

Формулы (IV,8) и (II,11) отражают одни и те же количественные зависимости теории бинарных столкновений, применяемые к реакциям в различных фазах. Величина D в жидкостях близка к D_0. Поэтому можно считать, что отношение числа столкновений в жидкости, вычисленного на основании теории бинарных соударений, к числу столкновений в газе незначительно отличается от единицы. Иначе говоря, для расчета общего числа столкновений в растворах можно применять формулу (II,11). Таким образом, поскольку число столкновений как в жидкости, так и в газе, пропорционально концентрации, то общее число столкновений любых частиц в жидкости (включая молекулы растворителя) примерно в 1000 раз больше, чем в газе.

Найдем теперь число активных столкновений в растворах. В газах под активными столкновениями понимались такие, у которых составляющая кинетической энергии относительного движения по линии центров превышала некоторое минимальное значение ε_*. Аналогично в жидкости активными столкновениями будем считать такие, для которых составляющая кинетической энергии в направлении движения по нормали к стенке превышает заданное значение ε_*. Тогда число активных столкновений будет равно числу столкновений со стенками ячейки в единицу времени в единице объема при условии, что составляющая кинетической энергии по нормали к стенке больше или равна ε_*.

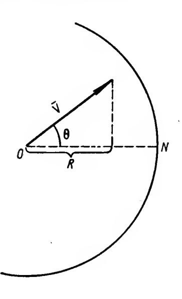


Рис. 72.

Пусть R — составляющая скорости по нормали к стенке. Число активных столкновений зависит как от величины скорости, так и от угла между направлением скорости движения молекулы и нормалью к стенке (рис. 72). Столкновение будет активным в том случае, когда

$$\varepsilon \geqslant \varepsilon_* \quad \text{или} \quad R \geqslant R_*$$

и угол θ такой, что

$$1 \geqslant \cos\theta \geqslant \frac{R_*}{V} = \sqrt{\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}}$$

так как

$$\varepsilon_* = \frac{mR_*^2}{2}, \quad \varepsilon = \frac{mV^2}{2}, \quad R_* = \sqrt{\frac{2\varepsilon_*}{m}}, \quad V = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}.$$

Число столкновений в единице объема за единицу времени, у которых кинетическая энергия заключена в интервале ε, $\varepsilon + d\varepsilon$, а угол между направлением движения и нормалью к стенке — в пределах θ, $\theta + d\theta$, дается выражением (IV,3). Проинтегрировав это выражение по всем возможным значениям угла и энергии, получим число активных столкновений молекулы

со стенкой ячейки. Следовательно, число активных столкновений молекулы равно

$$dz^* = \frac{3}{a}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2}\int\limits_{\varepsilon_*}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}\int\limits_{\cos\theta=1}^{\cos\theta=\sqrt{\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}}}\sin\theta\cos\theta d\theta -$$

$$-\int\limits_{1}^{\sqrt{\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}}}\cos\theta d\cos\theta = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}\right),$$

откуда число активных столкновений будет

$$z^* = \frac{3}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}\int\limits_{\varepsilon_*}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\frac{\varepsilon}{kT}\frac{d\varepsilon}{kT}\left(1-\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}\right) = \frac{3}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}.$$

Общее число столкновений в единицу времени в единице объема одной молекулы со стенкой ячейки, согласно (IV,4), равно $\frac{3}{2a}\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2}$. Следовательно, доля активных столкновений составляет $e^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}$ от общего числа столкновений, а число активных столкновений равно

$$z^* = ze^{-\frac{\varepsilon_*}{kT}}. \tag{IV,10}$$

V. ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Число частиц с нормальной к поверхности составляющей по закону распределения Максвелла — Больцмана равно

$$dn = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} ndu.$$

Число ударов, приходящихся на единицу поверхности за время dt, равно

$$dz = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} ndudt. \tag{V,1}$$

Общее число ударов найдем, отнеся уравнение (V,1) к единице времени и интегрируя в пределах скорости от 0 до ∞

$$z = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} n.$$

Средняя скорость движения молекул $\overline{u}$ равна

$$\overline{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Следовательно,

$$z = \frac{\overline{u}n}{4}.$$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *

---

* Составил В. Д. Пиастро.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Часть II. Катализ

Мстислав Сергеевич Захарьевский

Кинетика и катализ

Редактор *В. Д. Пиастро*

Художественный редактор *А. А. Малахов*

Техн. редактор *Е. Г. Жукова* Корректоры *А. М. Сурпина, И. А. Симкина*

Сдано в набор 13 IX 1962 г. М 27124. Подписано к печати 25 III 1963 г
Уч.-изд. л. 19,82. Печ. л. 19,62. Бум. л. 9,81. Формат бум. $60 \times 90^1/_{16}$
Тираж 7700 экз. Заказ 686. Цена в переплете 69 к.

Типография ЛОЛГУ Ленинград, Университетская наб., 7/9

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
142	6 сверху	не действует	не действуют
173	13 „	CH⋯CH C_6H_5—H ⋯ CH_2 $\bar{O}$ H	CH C_6H_5—CH ⋯ CH_2 H H $\bar{O}$
201	9 „	На рис. 42 и 45	На рис. 42
265	23 „	ξ	ψ
266	7 „	ξ	ψ

Зак. 686.


69 к.
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1963